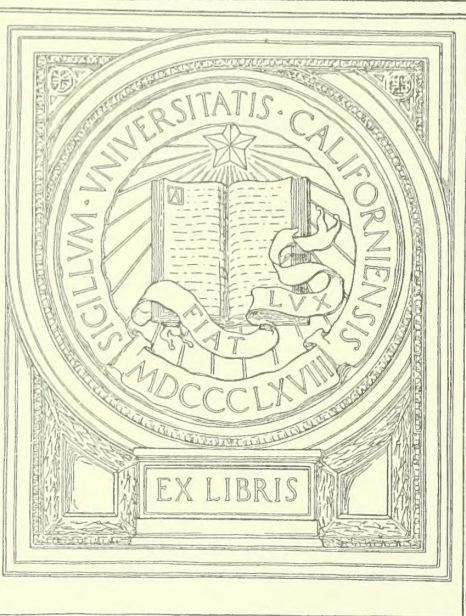


*Enzyklopädie  
der  
technischen Chemie*

C-1180

MEDICAL SCHOOL  
LIBRARY



COLLEGE OF PHARMACY





# Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Berlin

California College of Pharmacy

Erster Band

**Abanon – Äthylanilin**

Mit 295 Textabbildungen.

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN

N., FRIEDRICHSTRASSE 105b

WIEN

I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1915

K

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie deren Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet.

---

Alle Rechte, ebenso das Recht der Übersetzung in die russische Sprache vorbehalten.

TP9  
U41  
v.1  
1915  
D

## Vorwort.

Vor ungefähr zwei Jahren trat die Firma URBAN & SCHWARZENBERG mit dem Vorschlage an mich heran, eine Enzyklopädie der technischen Chemie herauszugeben, die ungefähr 10 Bände umfassen und im Verlaufe von 3—4 Jahren erscheinen sollte. So ehrenvoll der Antrag auch war, seine Annahme ist mir im Hinblick auf die Größe der gestellten Aufgabe und das Maß der mit ihr übernommenen Verantwortung nicht leicht gefallen. Allein schon die Frage nach der Zweckmäßigkeit einer Einordnung der ganzen technischen Chemie mit ihrem verwirrenden Reichtum der Erscheinungen, ihrer erdrückenden Fülle von Problemen in ein enzyklopädisches Werk ohne Preisgabe des überall bestehenden engen Zusammenhanges begegnete schwerwiegenden Bedenken. Doch wie es dem Chemiker bei seiner praktischen Arbeit oft geht, so wuchs auch mir mit der Erkenntnis der Schwierigkeiten die Lust und der Mut zu ihrer Überwindung. Je mehr mich das Thema beschäftigte, umso deutlicher traten die Leitlinien für das Ganze hervor und ließen den Aufbau eines solchen Werkes greifbarere Formen annehmen. Bestimmend für meine Entscheidung aber war das Ergebnis einer Rundfrage, welche ich an hervorragende Fachgenossen gerichtet hatte. Sie lieferte den Beweis, daß ein derartiges modernes Werk trotz der Reichhaltigkeit der vorhandenen Spezialliteratur einem Bedürfnis entspräche; sie erbrachte aber auch die Gewißheit, daß ein erlesener Stab von Fachgenossen, die nicht nur durch ihre praktische Tätigkeit mit dem betreffenden Gebiete aufs innigste vertraut sind, sondern vielfach auch den Rang von Autoritäten in ihrem Fache beanspruchen dürfen, zu treuer Mitarbeit bereit sei.

So wurde denn in fast 2jähriger angestrengter Vorarbeit der Grundplan für das gesamte Werk entworfen und die Anordnung sowie der Umfang der einzelner aufzunehmenden Artikel festgestellt. Den Gegenstand des auf breitester Basis angelegten Werkes bilden nicht nur die chemische Großindustrie und die Metallhüttenkunde mit ihren maschinellen und apparativen Hilfsmitteln, sondern auch die zahlreichen Grenzgebiete, welche sich mit der stofflichen Veränderung oder der Veredelung der Materie überhaupt befassen. Demgemäß stellt es gleichzeitig eine Art Warenkunde dar, welche Bergwerksprodukte, Metalle, Chemikalien, pharmazeutische Präparate und Spezialitäten, Nahrungsmittel, Drogen und sonstige Stoffe, die Gegenstand technischer Verarbeitung sind, umfaßt. Ein klares und zutreffendes Bild von den gegenwärtigen Arbeitsweisen der Technik zu geben, gilt als der Hauptzweck des Werkes. Um ihn zu erreichen, schien es notwendig, mancherlei in zahlreichen Varianten durchgeführte Verfahren, wie z. B. das Abdampfen, Destillieren, Acylieren, Reduzieren u. s. w., unter den entsprechenden Stichworten gemeinsam abzuhandeln. Aus dem gleichen Grunde mußten auch Artikel rein wissenschaftlichen Inhalts aufgenommen werden, namentlich, um physikalische, chemische sowie physikalisch-chemische Begriffe und Arbeitsmethoden entsprechend dem heutigen Stande der Wissenschaft zu erklären.

Dem enzyklopädischen Charakter des Werkes entsprechend, mußte die Anordnung des Stoffes alphabetisch sein. Doch schien es im Interesse der Übersichtlichkeit und zur Vermeidung von Wiederholungen zweckmäßig, Gebiete, welche stofflich eng zusammen gehören, auch äußerlich aneinander zu schließen. So ist z. B. die „Soda“ unter „Natriumverbindungen“ abgehandelt, in ähnlicher Weise sind die anorganischen Salze und Oxyde immer im Anschluß an die betreffenden Elemente beschrieben. Bei „Spiritus“ findet sich ein Hinweis auf das Stichwort „Äthylalkohol“, wo nicht nur seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern gleich die ganze Spiritusbrennerei erörtert sind. Das gleiche Streben nach der Schaffung zusammenhängender Artikel äußert sich auch darin, daß z. B. unter „Anilin“ auch die durch Substitution aus dem Anilin erhältlichen Derivate untergebracht sind, was in gleicher Weise auch für „Benzol“, „Benzoesäure“, „Naphthalin“ u. s. w. gilt. Die Salze organischer Säuren dagegen finden sich, alphabetisch geordnet, im Anschluß an die betreffenden Säuren. Auf diese Weise bilden große, zusammenfassende Einzelartikel den Grundstock des Werkes, dazwischen sind zahlreiche kleine Abhandlungen und Hinweise auf die etwa vorhandenen Hauptartikel eingereiht. In allen Fällen bringen die einzelnen Abhandlungen, welche z. T. bisher geheim gehaltene Verfahren zum Gegenstand haben, nach einer historischen Einleitung eine kurze Beschreibung der älteren Arbeitsweisen, an welche die ausführliche Schilderung der gegenwärtigen Methoden geschlossen ist. Neben- und Abfallstoffe, Analyse und Verwendung, sowie die wirtschaftlichen Momente, namentlich die Preisverhältnisse und die Statistik sind bei den wichtigeren Produkten besonders eingehend berücksichtigt worden. Durchweg ist großer Wert auf recht ausführliche Quellenangabe gelegt und die einschlägige Patentliteratur kritisch verarbeitet worden.

Um die Benutzung des Werkes in jeder nur denkbaren Weise zu erleichtern, dienen zur schnelleren Auffindung einer Substanz außer den zahlreichen Hinweisen die jedem Bande beigegebenen sehr ausführlichen Sachregister; den Schluß soll ein Generalregister bilden, welches die ganze Enzyklopädie umfassen wird. Für die Rechtschreibung gilt durchweg die wissenschaftliche Schreibweise nach JANSEN.

Weder Arbeit noch Mühe wurden gescheut, um mit der Hilfe von über 150 Mitarbeitern das hoch gesteckte Ziel zu erreichen. Wie weit dies gelungen ist, unterliegt dem Urteil meiner Fachgenossen; ihnen wäre ich für Anregungen, Berichtigungen sehr verbunden, um sie nach Möglichkeit für die weiteren Bände verwerten zu können.

Indem ich den ersten Band der Enzyklopädie der Öffentlichkeit übergebe, ist es mir ein Bedürfnis, sowohl meinen Mitarbeitern als auch dem Verlag an dieser Stelle den verbindlichsten Dank für ihre Bereitwilligkeit und wirksame Unterstützung auszusprechen. Doch vorerst ist nur der Anfang gemacht; um den harmonischen Charakter des Ganzen zu wahren, ist eine schnelle Folge der einzelnen Bände erforderlich und beabsichtigt. Darum verbinde ich mit meinem Danke die Bitte, auch künftig durch Innehaltung der Ablieferungstermine zum pünktlichen Erscheinen der Bände beizusteuern.

Herr Prof. DR. F. SACHS hat mich bei den Vorarbeiten, Herr DR. G. COHN beim Lesen der Korrekturen und Anfertigen des Registers bestens unterstützt. Ganz besonderer Dank aber sei auch hier Herrn Dozent DR. F. SPITZER ausgesprochen, der mir bei allen Arbeiten und schwierigen Fragen als treuer Ratgeber helfend zur Seite gestanden hat.

Berlin, im April 1914.

Technologisches Institut der Universität.

**Fritz Ullmann.**

## Mitarbeiterverzeichnis.

- Prof. A. Albert, Wien.  
 Dr. Paul Alexander, Berlin.  
 Prof. Dr. K. Arndt, Berlin.  
 Dr. Ernst B. Auerbach, Berlin—Baumschulenweg.  
 Hüttendirektor a. D. Emil Bahlse, Frankfurt a. M.  
 Dr. A. Bartels, Harburg a. E.  
 Ob.-Ing. Friedrich Barth, Nürnberg.  
 Dipl.-Ing. Ernst Baerwind, Berlin.  
 Dr. Carlo Baezner, Seelze b. Hannover.  
 Dr. L. Benda, Mainkur bei Frankfurt a. M.  
 Eugen Bergmann, Fabrikbesitzer, Calbe a. S.  
 Dr. W. Bertelsmann, Berlin—Waidmannslust.  
 Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin.  
 Dr. C. Richard Böhm, Berlin.  
 Dr. R. Böhme, Köln a. Rh.  
 Dr. Gustav Bonwitt, Berlin.  
 Dr. E. Brauer, Leipzig.  
 Prof. Dr. G. Bredig, Karlsruhe i. B.  
 Prof. H. Brüggemann, Mülhausen i. E.  
 Dr. H. Brunswig, Berlin—Steglitz.  
 Ingenieur F. A. Bühler, Berlin—Lichterfelde.  
 Prof. Franz Částek, Příbram (Böhmen).  
 Chemisches Laboratorium für Tonindustrie  
 Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer G. m. b. H.  
 Berlin.  
 Dr. Georg Cohn, Berlin.  
 Direktor Dr. Hans Dessauer, Aschaffenburg.  
 Dr. Theodor Diehl, Berlin—Lichterfelde.  
 Prof. Dr. Hugo Ditz, Prag.  
 Dr. L. Doermer, Hamburg—Gr. Borstel.  
 E. Drouilly, Paris.  
 Dr. Ernst Duntze, Berlin.  
 Prof. Dr. Felix Ehrlich, Breslau.  
 Prof. Dr. Alexander Eibner, München.  
 Dr. Arthur Eichengrün, Berlin.  
 Direktor Dr. Robert Eichloff, Greifswald.  
 Dr. Alfred Eisenstein, Lobositz a. E.  
 Dr. G. Ellrodt, Berlin.  
 Prof. Dr. Franz Erban, Wien.  
 Dr. Gg. Erlwein, Berlin.  
 Ph. Eyer, Halberstadt.  
 Dr. Fritz Frank, Berlin.  
 Prof. Dr. Paul Friedländer, Darmstadt.  
 Prof. Dr. Robert Gans, Berlin.  
 Priv.-Doz. Dr. C. Freih. v. Girsewald, Berlin.  
 Dr. Franz Goldschmidt, Breslau.  
 Dr. Franz Goldschmidt, Berlin—Friedenau.  
 Prof. Dr.-Ing. P. Goerens, Aachen.  
 Dr. E. Graefe, Dresden.  
 Dr. E. Graeger, Berlin.  
 Prof. Dr. Eugène Grandmougin, Mülhausen i. Els.  
 Prof. Dr. H. Großmann, Berlin.  
 Dr. Siegfried Guggenheimer, Nürnberg.  
 Prof. Dr.-Ing. E. Günther, Breslau.  
 Dozent Dr.-Ing. H. Hanemann, Berlin.  
 Königl. Baurat Eugen Hausbrand, Berlin.  
 Ing. C. Heine, Düsseldorf.  
 Dipl.-Ing. Otto Heinrich, Berlin.  
 Dr. A. Helfenstein, Wien.  
 Dr. Albert Hempel, Leipzig—Oetzsch.  
 Prof. Dr. W. Henneberg, Berlin.  
 Dipl.-Ing. Dr. Erich Herre, Berlin.  
 Prof. Dr. R. O. Herzog, Prag.  
 Prof. Dr. A. Hesse, Berlin-Wilmersdorf.  
 Prof. Dr. F. Willy Hinrichsen, Berlin-Zehlendorf.  
 Prof. Dipl.-Ing. Rudolf Hoffmann, Claustal—Harz.  
 Obering. Dipl.-Ing. Ernst Hurlbrink, Berlin.  
 Direktor Josef M. Illfelder, Fürth.  
 Dr. Ernst Jacoby, München.  
 Prof. Dr. M. Jacoby, Berlin.  
 Prof. Dr. Ernst Jänecke, Hannover.  
 Dr. M. Jewnin, Berlin.  
 Hüttendirektor Franz Juretzka, Langelsheim a. Harz.  
 Prof. Dr. Gerhard Just, Berlin.  
 Dr. Fritz Kalkow, Offenbach a. M.  
 Dr.-Ing. H. Kellermann, Charlottenburg.  
 Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.  
 Dr. Wilhelm Kiby, Nürnberg.

- Dr. Richard Kissling, Bremen.  
 M. Klar, Hannover—Kleefeld.  
 Dr. Josef Klein, Mannheim.  
 Dr. W. Knecht, Zürich.  
 Dipl.-Ing. Martin Krause, Berlin.  
 Direktor Dr. C. Krauß, Köln.  
 Dr. P. Krische, Berlin—Lichterfelde.  
 Dr. Konrad Kubierschky, Eisenach.  
 Dr. Robert Lepetit, Mailand.  
 Königl. Brandinspektor Fritz Leybold, Berlin.  
 Dr. Richard Lüders, Berlin.  
 Geh. Rat Prof. Dr. W. Marckwald, Berlin.  
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn.  
 Dr. Georg Meyerheim, Berlin.  
 Prof. Dr. Otto Mohr, Berlin—Hermsdorf.  
 Direktor Dr. Martin Mugdan, Nürnberg.  
 Dipl.-Ing. Peter Müller, Teutschental.  
 Direktor Dr. Richard Müller, Eilenburg bei Leipzig.  
 Dr. A. Neuburger, Berlin.  
 Dr. M. P. Neumann, Berlin.  
 Prof. Dr. Franz Novak, Wien.  
 Gewerbeassessor Dr.-Ing. Karl Nugel, Berlin.  
 Prof. Dr.-Ing. Paul Oberhoffer, Breslau.  
 Prof. Dr. Johannes Paeßler, Freiberg i. Sa.  
 Prof. Dr. Amé Pictet, Genf.  
 Dr. Georg Pinkus, Berlin.  
 Priv.-Doz. Obering. Dr. Marcello v. Pirani, Berlin.  
 Dr. Wilhelm Pohl, Manchester.  
 Dr.-Ing. O. Pütz, Tarnowitz (Ob.-Schlesien).  
 Geh. Rat Dr. F. Regelsberger, Berlin—Lichterfelde.  
 Prof. Dr. Eugen Ristenpart, Chemnitz.  
 Prof. Dr. W. A. Roth, Greifswald.  
 Dr. Robert Rübenkamp, Dresden—Blasewitz.  
 Prof. Dr. W. G. Ruppel, Höchst a. M.  
 Prof. Dr. Franz Sachs, Berlin.  
 Dr.-Ing. A. Sander, Karlsruhe i. B.  
 Direktor Dr. Robert E. Schmidt, Elberfeld.  
 Priv.-Doz. Dr. Josef Schmidt, Wien.  
 Dr. Hans Schneider, Frankfurt a. M.  
 Dr. Otto Schott, Heidelberg.  
 Dipl.-Ing. Ernst Schuchardt, Berlin-Friedenau.  
 Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde.  
 Dr. Hermann Serger, Braunschweig.  
 Direktor Dr. Ottokar Serpek, Paris.  
 Dr. P. Siedler, Berlin—Zehlendorf.  
 Dr.-Ing. Felix Singer, Bunzlau.  
 Dr. Fritz Spitzer, Berlin.  
 Prof. Dr. Hans Stockmeier, Nürnberg.  
 Direktor W. G. Stolper, Teutschental.  
 Dr. Albert Szameitat, Flörsheim a. M.  
 Dr. Rudolf Taussig, Wien.  
 Baurat Dipl.-Ing. Franz Paul Tillmetz, Fürth i. B.  
 Dr. W. Treadwell, Berlin.  
 Dr. P. W. Uhlmann, Berlin.  
 Prof. Dr. Fritz Ullmann, Berlin.  
 Dr. Martin Ullmann, Hamburg—Horn.  
 Prof. Dr. Max von Unruh, Charlottenburg.  
 Prof. Dr. L. Vanino, München.  
 Prof. Dr. I. H. Vogel, Berlin.  
 Dr. August Voelker, Köln a. Rh.  
 Dr.-Ing. Bruno Wäser, Westeregeln.  
 Dr. Max Weger, Erkne bei Berlin.  
 Dr. O. Weil, Essen—Ruhr.  
 Dr.-Ing. Ernst Weißhuhn, Berlin.  
 Ing.-Chem. Ludwig Wickop, Berlin—Wilmersdorf.  
 Prof. Dr. W. Windisch, Berlin.  
 Priv.-Doz. Dr. Fritz Wirth, Berlin.  
 Dr. Ernst Wulff, Hamburg.  
 Dr. H. Wüstenfeld, Berlin—Neu-Finkenkrug.  
 Dr. F. Zernik, Berlin.  
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen.  
 Dr. Jos. Zubelen, Basel

# Abkürzungen.

A	Liebig's Annalen	B H R	Beilage und Hüttenmännische
A. ch.	Ann. de Chimie - C. de	B H Hg	Beilage und Hüttenmännische
A. ch. appl.	Annales de chimie appliquee	Das Z	Zeitschrift
A. G.	Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin	Das Zeitbl.	Das hüttenmännische Zentralblatt
Ann.	Annuaire de l'Institut National	Bl.	Bulletin d. l. Soc. chim. de France
A. Inst. Nat.	Annuaire de l'Institut National	Bl. Belgique	Bulletin de l'Académie royale de Belgique
Am.	American Chemical Journal	Bl. du Progr.	Bulletin Mensuel de l'Association Internationale du Froid
A. Min.	Ann. des Mines	Bl. Pforten	Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg
Am. J.	American Journal of Pharmacy	Bl. S. B. D.	Bulletin de l'Assoc. des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie
Am. Soc.	American Society of Chemistry	Br.	C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof
Ann. Phys.	Annuaire der Physik	Brandes	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland
A. P.	Annuaire des Pharmacies	Braunk.	Die Braunkohle
A. Ph.	Archiv der Pharmazie	Cal.	Calorien
A. ph. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	Cassella	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.
Ap. Z.	Apothekenzeitung	Ch.	Kubikmeter
Arch. Phys. Chem.	Archiv für Physikal. Chem. des Ozeans und der tropischen Meere	Ch. Apparatur	Kubikzentimeter
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene	Ch. G.	Chemische Apparatur
Arch. Pharm.	Archiv für wissenschaftliche Pharmazie	Ch. Ind.	Chemical Gazette ed. by Fran.
Ann.	Annuaire	Ch. N.	Die chemische Industrie
Arch. W.	Archiv für die Wissenschaften der Physik und Chemie	Ch. Rev. Fett- & Harz-I	Chemie Revue über die Fett- und Harzindustrie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	Ch. Techn. Z.	Chemische Technik-Zeitung
Berlin.	Berlin - Anhaltische Chemische Gesellschaft	Ch. Z.	Chemische Zeitung
B. A. S. F.	Bayer'sche Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen	Ch. Z. 1.	Chemische Zeitung 1.
Bayer.	Bayer'sche Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen	Ch. Z. 2.	Chemische Zeitung 2.
B. D. Ent. Ges.	Berlin - Deutsche Entomologische Gesellschaft	Ch. Z. 3.	Chemische Zeitung 3.
B. D. Pharm. Ges.	Berlin - Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft	Ch. Z. 4.	Chemische Zeitung 4.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 5.	Chemische Zeitung 5.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 6.	Chemische Zeitung 6.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 7.	Chemische Zeitung 7.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 8.	Chemische Zeitung 8.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 9.	Chemische Zeitung 9.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 10.	Chemische Zeitung 10.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 11.	Chemische Zeitung 11.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 12.	Chemische Zeitung 12.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 13.	Chemische Zeitung 13.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 14.	Chemische Zeitung 14.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 15.	Chemische Zeitung 15.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 16.	Chemische Zeitung 16.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 17.	Chemische Zeitung 17.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 18.	Chemische Zeitung 18.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 19.	Chemische Zeitung 19.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 20.	Chemische Zeitung 20.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 21.	Chemische Zeitung 21.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 22.	Chemische Zeitung 22.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 23.	Chemische Zeitung 23.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 24.	Chemische Zeitung 24.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 25.	Chemische Zeitung 25.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 26.	Chemische Zeitung 26.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 27.	Chemische Zeitung 27.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 28.	Chemische Zeitung 28.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 29.	Chemische Zeitung 29.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 30.	Chemische Zeitung 30.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 31.	Chemische Zeitung 31.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 32.	Chemische Zeitung 32.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 33.	Chemische Zeitung 33.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 34.	Chemische Zeitung 34.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 35.	Chemische Zeitung 35.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 36.	Chemische Zeitung 36.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 37.	Chemische Zeitung 37.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 38.	Chemische Zeitung 38.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 39.	Chemische Zeitung 39.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 40.	Chemische Zeitung 40.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 41.	Chemische Zeitung 41.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 42.	Chemische Zeitung 42.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 43.	Chemische Zeitung 43.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 44.	Chemische Zeitung 44.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 45.	Chemische Zeitung 45.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 46.	Chemische Zeitung 46.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 47.	Chemische Zeitung 47.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 48.	Chemische Zeitung 48.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 49.	Chemische Zeitung 49.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 50.	Chemische Zeitung 50.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 51.	Chemische Zeitung 51.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 52.	Chemische Zeitung 52.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 53.	Chemische Zeitung 53.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 54.	Chemische Zeitung 54.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 55.	Chemische Zeitung 55.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 56.	Chemische Zeitung 56.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 57.	Chemische Zeitung 57.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 58.	Chemische Zeitung 58.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 59.	Chemische Zeitung 59.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 60.	Chemische Zeitung 60.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 61.	Chemische Zeitung 61.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 62.	Chemische Zeitung 62.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 63.	Chemische Zeitung 63.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 64.	Chemische Zeitung 64.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 65.	Chemische Zeitung 65.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 66.	Chemische Zeitung 66.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 67.	Chemische Zeitung 67.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 68.	Chemische Zeitung 68.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 69.	Chemische Zeitung 69.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 70.	Chemische Zeitung 70.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 71.	Chemische Zeitung 71.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 72.	Chemische Zeitung 72.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 73.	Chemische Zeitung 73.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 74.	Chemische Zeitung 74.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 75.	Chemische Zeitung 75.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 76.	Chemische Zeitung 76.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 77.	Chemische Zeitung 77.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 78.	Chemische Zeitung 78.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 79.	Chemische Zeitung 79.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 80.	Chemische Zeitung 80.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 81.	Chemische Zeitung 81.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 82.	Chemische Zeitung 82.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 83.	Chemische Zeitung 83.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 84.	Chemische Zeitung 84.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 85.	Chemische Zeitung 85.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 86.	Chemische Zeitung 86.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 87.	Chemische Zeitung 87.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 88.	Chemische Zeitung 88.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 89.	Chemische Zeitung 89.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 90.	Chemische Zeitung 90.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 91.	Chemische Zeitung 91.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 92.	Chemische Zeitung 92.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 93.	Chemische Zeitung 93.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 94.	Chemische Zeitung 94.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 95.	Chemische Zeitung 95.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 96.	Chemische Zeitung 96.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 97.	Chemische Zeitung 97.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 98.	Chemische Zeitung 98.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 99.	Chemische Zeitung 99.
B. D. V. d. Chem.	Berlin - Deutsche Vereinigung der Chemiker	Ch. Z. 100.	Chemische Zeitung 100.

<i>D.P.</i>	Deutsches Patent	<i>Jager</i>	Carl Jager, Anilinfabrik, Barmen
<i>D. A. B.</i>	Deutsches Apothekenrecht, Deutscher Pharmakopoeal-Verband	<i>J. Agr. Sc.</i>	Journal of Agriculture Science
<i>D. A. G.</i>	Deutscher Ausschuss, 5. Ausschuss	<i>Jahrb. Ph.</i>	Jahrbuch für praktische Pharmazie
<i>Deu.</i>	Deutschland	<i>J. Ch. I.</i>	Journal of the Soc. of Chem. Industry, America
<i>D. Eng.</i>	Deutsche Ingenieurzeitung	<i>J. Ch. Ph.</i>	Journal of Chemie et de Pharmazie
<i>Drapier</i>	Druckerei	<i>J. Engin. Chem.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Ind.
<i>D. mediz. W.</i>	Deutsche medizinische Wochenschrift	<i>J. G.</i>	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung
<i>D. P. o.</i>	Deutsches Patentrecht	<i>J. Gaslight</i>	Journal of Gaslight and Water Supply
<i>D. R. P.</i>	Deutsches Reichspatent	<i>J. Landw.</i>	Journal für Landwirtschaft
<i>Durand</i>	Durand, John, 1. Durand, 2. Durand & Co., Basel	<i>J. Min.</i>	Jahrbuch für Mineralogie
<i>el.</i>	Elektrisch	<i>J. Ph.</i>	Journal de Pharmazie
<i>El. u. P. K.</i>	Elektrische und physikalische Industrie	<i>J. Pharm. Ch.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie
<i>Elekt.</i>	Elektrisch	<i>J. Phys. Ch.</i>	Journal of Physical Chemistry
<i>Elektrochem.</i>	Elektrochemie	<i>J. pr. Ch.</i>	Journal für praktische Chemie
<i>Elektrochem. u. metall.</i>	Elektrochemie und metallurgische Industrie	<i>Ir.</i>	Iron
<i>Elektrochem. Z.</i>	Elektrochemische Zeitschrift	<i>Ir. A.</i>	Iron Age
<i>Elekt. Rev.</i>	Elektrotechnik	<i>Ir. a. St. J.</i>	Journal of the Iron and Steel Institute
<i>Elekt. W. u. L.</i>	Elektrische Welt und Licht	<i>Ir. C. R.</i>	Iron and Coal Trades Review, The
<i>El. Z.</i>	Elektrische Zeitschrift	<i>Ir. M.</i>	Iron and Steel Magazine, The
<i>E. M.</i>	Engineering and Mining Journal	<i>Ir. Tr. J.</i>	Iron Trade Journal
<i>E. P.</i>	Europäisches Patent	<i>J. russ. phys.-chem. Ges.</i>	Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft
<i>Farb. Ztg.</i>	Farber Zeitung	<i>Kalle.</i>	Kalle & Co., Bielefeld a. Rh.
<i>Farben Ztg.</i>	Farbenzeitung	<i>Keram. R.</i>	Keramische Rundschau
<i>Fer.</i>	Ferrum	<i>kg.</i>	Kilogramm
<i>Flörsheim</i>	Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. Main	<i>Kinzlberger.</i>	Kinzlberger & Co., Prag
<i>Fortschritte Ch. Phys.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und physikalische Chemie	<i>Knoll.</i>	Knoll & Cie., Ludwigshafen a. Rh.
<i>F. P.</i>	Fränkisches Patent	<i>Kolloid Beih.</i>	Kolloidchemische Beihefte
<i>Fr.</i>	Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie	<i>konz.</i>	konzentriert
<i>Friedländer</i>	Friedländer P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation	<i>Kp.</i>	Siedepunkt bei 760 mm Druck
<i>g.</i>	Gramm	<i>Kunstst.</i>	Kunststoffe
<i>G.</i>	Gazzetta chimica italiana	<i>KW.</i>	Kilowatt
<i>Geigy</i>	Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel	<i>l.</i>	Liter
<i>Ges.</i>	Gesundheit, Zeitschrift für Städtehygiene	<i>Landw. Jahrb.</i>	Landwirtschaftliche Jahrbücher
<i>Ges. Ing.</i>	Gesundheitsingenieur	<i>Leonhardt</i>	Farbwerk Mülheim vorm. A. Leonhardt & Co., Anilinfarben- und Chemische Fabrik, Mülheim a. M.
<i>Gew. Mus.</i>	Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums Wien	<i>Levinstein.</i>	Levinstein, Limited, Vale Works, Blackley near Manchester
<i>Gew. %</i>	Gewichtsprozent	<i>Lunge-Berl.</i>	Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsverfahren, VI. Auflage.
<i>Gl.</i>	Glückauf	<i>Lyon.</i>	Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes société anonyme, Lyon
<i>Griesheim</i>	Chemische Fabrik Griesheim Elektron in Frankfurt a. M. und Oehlerwerk in Offenbach a. M.	<i>m.</i>	Meter
<i>Gummi Ztg.</i>	Gummizeitung	<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie
<i>Heyden</i>	Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul b. Dresden	<i>Merck.</i>	E. Merck, Darmstadt
<i>hl.</i>	Hektoliter	<i>Met.</i>	Metallurgie
<i>Holiday</i>	Read Holiday & Sons, Limited in Huddersfield	<i>Met. u. Erz.</i>	Metall und Erz
<i>HK.</i>	Hefner Kerzen	<i>Met. and Chem. Eng.</i>	Metallurgical and Chemical Engineering
<i>Hyg. R.</i>	Hygienische Rundschau	<i>M. D. L. G.</i>	Mitteilungen der Deutschen Landwirtschafts Gesellschaft
<i>J.</i>	Jahresbericht der Chemie	<i>mg.</i>	Milligramm
<i>J. A. Ch.</i>	Journal of the Analytical Chemistry (Amerika)		

[illegible]

<i>Z. B. H.</i>	Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Maschinenwesen	<i>Z. Kohlenware.</i>	Zeitschrift für die gesamte Kohlenwareindustrie
<i>Z. B. H. H.</i>	Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Maschinenwesen in Preußen	<i>Z. ges. W. u. L.</i>	Zeitschrift für die gesamte Wasserversorgung
<i>Z. Bau.</i>	Zeitschrift für Bauges.	<i>Z. Geol.</i>	Zeitschrift für Geowissenschaften
<i>Z. d. App.</i>	Zeitschrift für chemische Apparatekunde	<i>Z. Hyg.</i>	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
<i>Z. f. d. ind. Koll.</i>	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide	<i>Zimmer.</i>	Versamml. Chundlabellen Zimmer & Cie. G. m. b. H. in Frankfurt a. M.
<i>Z. Dampfkr.</i>	Zeitschrift für Dampfkr.- und Dampfmaschinenwesen	<i>Z. Instr.</i>	Zeitschrift für Instrumentenbau
<i>Z. D. I.</i>	Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure	<i>Z. Langen. Gese.</i>	Zeitschrift für langw. und allfällige Gese.
<i>Z. Elektrochem.</i>	Zeitschrift für Elektrochemie	<i>Z. Med. B.</i>	Zeitschrift für Medizinische Biologie
<i>Z. Eisenbahnw.</i>	Zeitschrift für Eisenbahn- und Eisenbahnwesen	<i>Z. off. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. Farbendr.</i>	Zeitschrift für Farben-Industrie	<i>Z. phys. Ch.</i>	Zeitschrift für physikalische Chemie
<i>Z. Färberei.</i>	Zeitschrift für Färberei und Drucken	<i>Z. physiol. Ch.</i>	Zeitschrift für physiologische Chemie
<i>Z. f. Phot.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie	<i>Z. pr. Geol.</i>	Zeitschrift für praktische Geologie
<i>Z. f. Sauerstoff u. Stickstoff.</i>	Zeitschrift für Sauerstoff- und Stickstoffindustrie	<i>Z. Sch. Spr.</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. f. Spirit.</i>	Zeitschrift für Spiritusindustrie	<i>Zuck.-Ind.</i>	Zeitschrift der Zuckerindustrie
<i>Z. f. Warenkunde.</i>	Zeitschrift für allgemeine Warenkunde	<i>Z. Unters. N. G.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
<i>Z. Brauw.</i>	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen	<i>Zus. P.</i>	Zusatzpatent
<i>Z. Kälte.</i>	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie	<i>Ztrbl. allg. G.</i>	Zentralblatt für allgemeine Gesundheitspflege
		<i>Ztrbl. Bakt.</i>	Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten.

## A.

**Abanon** (C. SORGER, Frankfurt a. M.), saures Magnesiumsalz einer komplexen Phosphorverbindung. Die Darstellung nach D. R. PATENT beruht darauf, daß Magnesiumphosphat sich in Weinsäure löst; aus dieser Lösung ist Abanon abgeschieden. Weisses Pulver, fast ohne Geschmack, nur schwer löslich in Wasser. Enthält rund 15% Wasser, 14%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 13,5% Mg. Sollte 1888 zu nützlichem Abführmittel Anwendung finden. Blieb ohne Bedeutung. Vgl. auch Asferryl und Phosphon.

**Abdampfen** (Eindampfen, Konzentrieren, Verdampfen) bezweckt die Trennung einer Flüssigkeit von einem festen Körper oder die Trennung zweier oder mehrerer Flüssigkeiten voneinander unter Zuhilfenahme von Wärme derart, daß die zu entziehende Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand übergeht.

Die hierfür erforderliche Wärme kann

1. durch die Sonnenwärme,
2. durch die direkte Verbrennungswärme der Heizstoffe,
3. durch die Wärme des Wasserdampfes oder eines andern dampfförmigen oder flüssigen Heizmittels

erzeugt werden.

Man kann die Apparate, die zum Abdampfen gebraucht werden, auch einteilen in solche, bei denen die abgedampfte Flüssigkeit wiedergewonnen wird, und in solche, bei denen der entwickelte Dampf frei entweicht. Die in der Technik vielfach verwendete erstere Art von Abdampfapparaten ist unter Destillation beschrieben (S. 11).

### *1. Abdampfen durch die strahlende Wärme der Sonne.*

Die einfachste Art der Abdampfapparate für technische Zwecke stellen die sog. Salzärten dar: wie sie an den Küsten der südlicheren Meere häufig zu treffen sind. Flache, ausgebreitete Becken, die mit dem Meere durch Gräben und Schleusen in Verbindung stehen, werden mit Meerwasser gefüllt, worauf die Verbindung unterbrochen wird. Durch die strahlende Wärme der Sonne und durch die über die Oberfläche hinwegströmende Luft wird das Wasser verdunstet, so daß das Salz in fester Form gesammelt werden kann. Diese Form gewöhnlich auch häufig in der freien Natur ohne menschliches Zutun bei der sog. Hütersalzen in Ägypten, Rußland, Innerasien und Amerika, die in der modernen salzreichen Magdeburg- und Natronauslaß stehen.

In unseren nördlichen, gemäßigten Klima ist die Wirkung von Sonne und Wind nicht groß genug, um in gewöhnlichen Tischen merklich große Erfolge zu erzielen. Man steigert deswegen die Wirkung der beiden Faktoren durch Vergrößerung der Oberfläche der zu verdunstenden oder verdampfenden Flüssigkeit in den sog. Gradiervorwerken, die in größerer Maße zur Konzentration von Kochsalzen verwendet werden. Auch zur Rückführung von Kondenswasser für den Dampfmotorenbetrieb helfen die Gradiervorwerke einer weitverbreitung gefunden.

tief der Kochsalzgewinnung verwendet man fast ausschließlich Dorngradierwerke — große Holzgestelle, auf deren Latten Reisgbindel aus Schwarzdorn liegen. Die Reisgbindel haben den Zweck, die herunterrieselnde Sole auf das Feinste zu zertheilen, um eine möglichst große verdunstende Oberfläche zu schaffen.

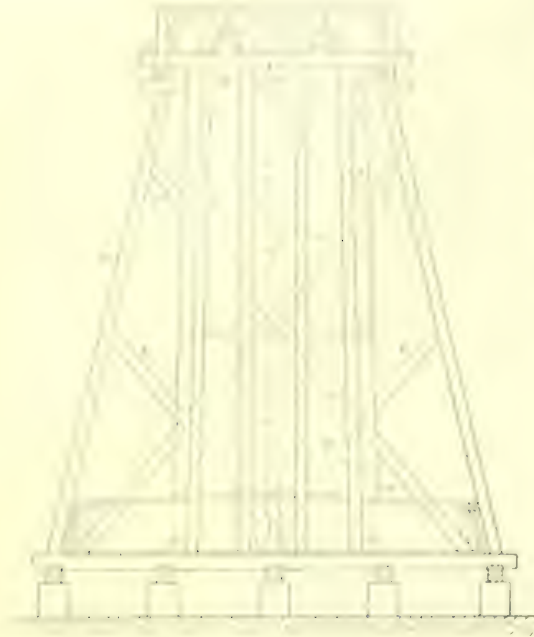


Abb. 1.

zweck nicht die Trennung zweier Körper voneinander, sondern lediglich die Abkühlung der Flüssigkeit durch die Verdampfung eines Theiles der Flüssigkeit selbst.

Die Gradierwerke, welche zur Rückkühlung von Kondenswasser dienen, besitzen an Stelle der Dornbündel zumeist Tropfplatten aus Holz. Die von den Latten nieder-

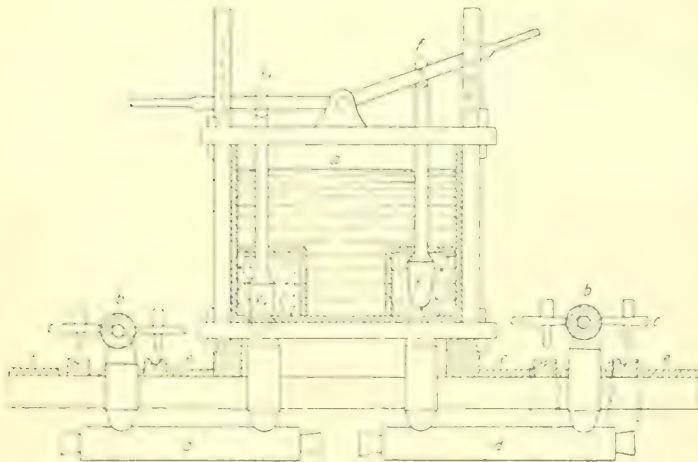


Abb. 2.

neuerdings eiserne Kühltürme verwendet — sog. Kaminkühler — welche eiserne Verteilungsflächen besitzen, zumeist in Form von senkrechten, dicht neben- und aufeinander sitzenden Blechrohrstutzen. Die zur Abkühlung dienende Luft wärmt

Abb. 1 zeigt den Bau eines solchen Aufbaus eines solchen Gradierwerkes im Innern, während Abb. 2 die Einzelheiten der Verteilung der Sole darstellt.

In Abb. 1 sind die Böden, in welchen die Sole vertheilt ist, mit  $x$  bezeichnet. Die Latten sind mit Holzbohlen  $y$  abgedeckt. Die Sole fließt durch die hölzernen Ausnahmungen  $z$  in verschiedene Ecken. Die Verteilungsflächen sind mit  $a$  bezeichnet, welche die Dornbündel tragen. Das Gitter, welches die ganze Anordnung zusammenhält, ist mit  $b$  bezeichnet. Die Latten  $c$  sind die Aufhänger  $d$  und die Winkelhaken  $e$  und  $f$ . Die Dornbündel liegen auf Latten  $g$ , welche die Lattenstützen  $h$  verbinden. Obere und untere Querhölzer sorgen für einen festen Verband. Die Sole fließt in einen Holzkasten  $i$ , der durch einen Deckel  $j$  verschlossen ist, um die reine Sole zur Verdünnung durch Regenwasser zu schützen.

Die Verteilung der Sole über die Dornbündel wird durch eine Einrichtung gemäß Abb. 2 erzielt. Der Solenhalter  $a$  besitzt am Boden Öffnungen, welche durch Holzstopfen  $f$  verschlossen werden können. Die Sole läuft bei geöffneten Stopfen durch die hölzernen Rohre  $d$  und  $b$  und kann durch kleine Holzhähne  $c$  auf Trüfeln  $e$  geleitet werden, von wo sie auf die Dornbündel niedertropft.

Gradierwerke werden in sehr großer Zahl auch in der Maschinentechnik angewendet. Hier ist jedoch der Haupt-

rieselnden Wassertropfen bieten der durchstreichen- den Luft ausreichend Gelegenheit, Wasserdampf aufzunehmen. Hierdurch wird den Tropfen Wärme entzogen, und das zurückbleibende Wasser kühlt sich demgemäß ab. Während bei den gewöhnlichen Gradierwerken Sonne und Wind zur Verdunstung beitragen, schließt man die Sonnenwirkung bei den Rückkühl- anlagen mit Kühltürmen zumeist aus. Vielfach werden

nach beim Passieren der Tropfkanäle an und steigt in dem kammartigen Aufbau mit ziemlich großer Geschwindigkeit nach oben, so daß in rascherer Weise der nötige intensive Luftschon erzielt wird.

Bei hinreichend feuchtem Luftmedium gelingt es, das Wasser noch unter die Lufttemperatur abzukühlen. In dem Tropfen senkt sich für die Kühlung von Gesteinschichten flüssiges Material an, welche das Wasser strahlen verteilen. Die Kammflächen sind überdacht, um die Wirkung der Strahlung auf das gekühlte Wasser auszuschalten. Auch mit dieser Einrichtung gelingt es, die Wassertemperatur schließlich unter die Lufttemperatur herabzukühlen.

## II. Abdampfen durch direkte Übertragung der Verbrennungswärme von Brennstoffen.

Die zweite Art von Abdampfgeräten, die in der chemischen Technik hauptsächlich in Frage kommt, benutzt die Verbrennungswärme der Brennstoffe. Die Übertragung der Wärme kann hierbei

- a) unmittelbar durch Berührung der Heizgase mit der Flüssigkeit oder
- b) mittelbar durch Beheizung der Wände der Abdampflapparate erfolgen. Oft werden beide Heizarten miteinander verbunden.

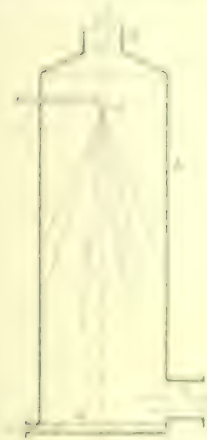


Abb. 1

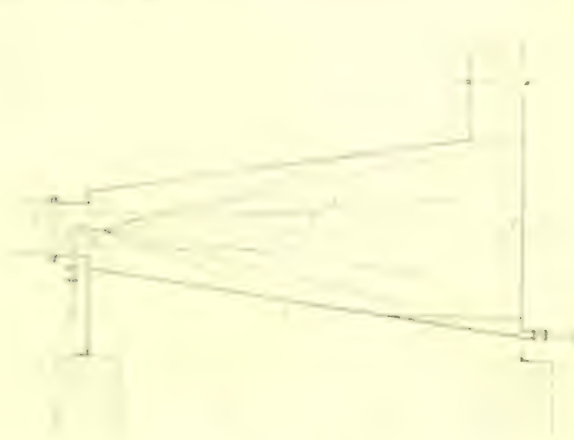


Abb. 2

a) In der einfachsten Anordnung besteht die Einrichtung aus Verdampfern eines Flüssigkeits durch direkte Berührung mit den Heizgasen aus einem Dampfsystem, welches die Flüssigkeit in feinst verteiltem Zustande in den von den Heizgasen erfüllten Raum hineinsprüht. Die Heizgase können der Flüssigkeit entgegenströmen oder die gleiche Richtung wie sie besitzen. Der Raum, in dem der Wärmeaustausch vor sich geht, kann in der senkrechten oder ausgedehnten Richtung seine größte Ausdehnung besitzen.

In der Abb. 1 ist eine solche Dampfanordnung in einem geschlossenen Zylinder (Trommel) dargestellt. Durch die Trommel strömen die atmosphärische Flüssigkeit in dem inneren Teil der Trommel. Die Heizgase strömen von unten nach oben durch die Trommel. Die Flüssigkeit wird in feinst verteiltem Zustande in den von den Heizgasen erfüllten Raum hineinsprüht. Die Heizgase können der Flüssigkeit entgegenströmen oder die gleiche Richtung wie sie besitzen. Der Raum, in dem der Wärmeaustausch vor sich geht, kann in der senkrechten oder ausgedehnten Richtung seine größte Ausdehnung besitzen.

In der Abb. 2 ist eine solche Dampfanordnung in einem geschlossenen Zylinder (Trommel) dargestellt. Durch die Trommel strömen die atmosphärische Flüssigkeit in dem inneren Teil der Trommel. Die Heizgase strömen von unten nach oben durch die Trommel. Die Flüssigkeit wird in feinst verteiltem Zustande in den von den Heizgasen erfüllten Raum hineinsprüht. Die Heizgase können der Flüssigkeit entgegenströmen oder die gleiche Richtung wie sie besitzen. Der Raum, in dem der Wärmeaustausch vor sich geht, kann in der senkrechten oder ausgedehnten Richtung seine größte Ausdehnung besitzen.

Dies etwas vollkommenere Einrichtung, welche für die Entladung von Restflüssigkeit im Lichtguch *ak*, zeigen die Abb. 5, 6 und 7.

Die Endampfmarm (Abb. 5 und 6) arbeitet nach dem Gegenstromprinzip. Die verdampfende Flüssigkeit wird durch die Flügelpumpe *P* zum Teil durch *w*, bzw. *p* und *p'*, von unten in die Doppelschichtung *B*, des Turmes *B* und teilweise durch *w*, von oben in die Kamme *H* (s. Abb. 6) und den Ringkanal *F* in den Turm gedrückt. Beim Emporsteigen wärmt sich die Lauge in *B* bzw. *B*, an, tritt am obern Ende aus *B* und *B*, nach innen über und rieselt an den heißen Wandungen herab. Die aus der Kamme *H* und dem Ringkanal *F* austretende Lauge strömt in Regenform herab und wird von den aufsteigenden Heißgasen erhitzt. Eine weitere

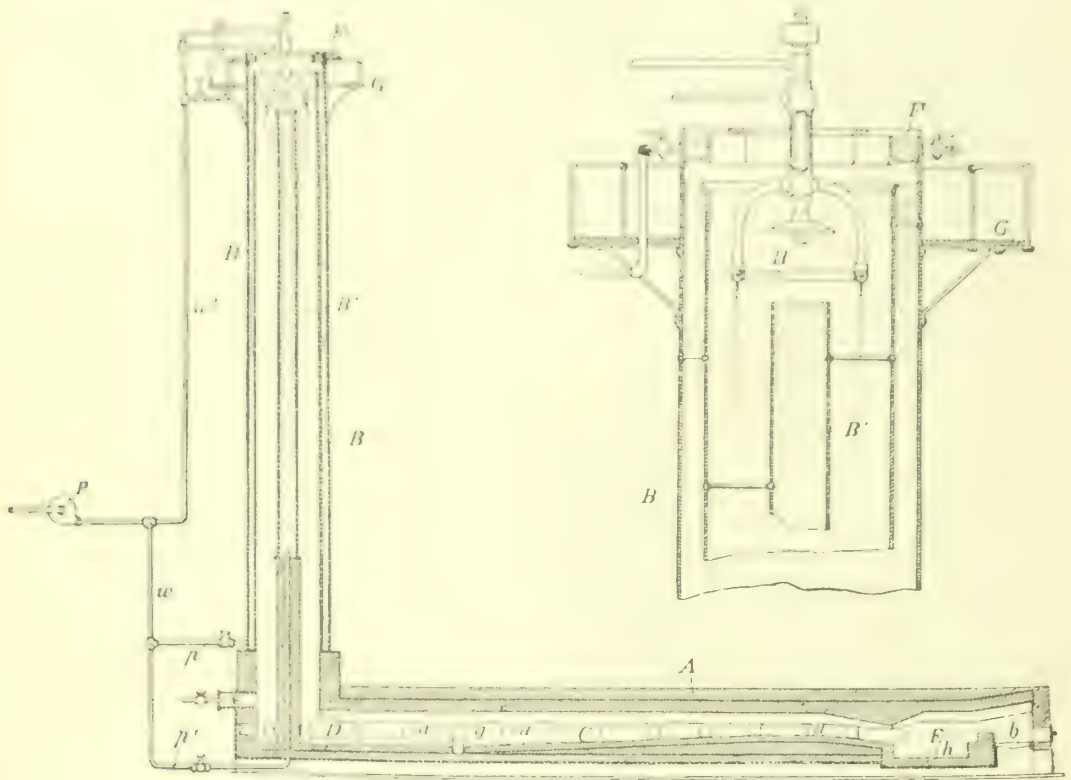


Abb. 5 und 6.

Erhitzung findet auf dem Herde *D* des Calcinerofens *A* statt, über welchen die Feuergase zuerst hinwegstreichen.

In Abb. 7 ist das Gleichstromprinzip erläutert.

Die Flüssigkeit wird in den Turm *B* durch Düsen *D* unter starkem Drucke hineingespritzt und steigt mit den Feuergasen zusammen eine gewisse Wegstrecke in die Höhe. Nachdem die einzelnen Tropfen ihre lebendige Kraft verzehrt haben, fallen sie auf den Herd zurück und werden in der vorbeschriebenen Weise weiter erhitzt. Um die Wärme der Feuergase weiter auszunutzen, sind am obern Ende des Turmes mehrere übereinander liegende Abdampfpfannen *F* angeordnet, die durch die Pumpe *H* mittels der Rohrleitungen *k* mit Flüssigkeit gefüllt werden. Ein Teil der Flüssigkeit verdampft, der Rest wird im Behälter *E* gesammelt, von wo aus die Druckpumpe saugt, welche die Strahldüsen *D* versorgt.

Auf die vorbeschriebene Weise kann man die verschiedenartigen Flüssigkeiten behandeln — in Amerika wird beispielsweise Milch dazur eingedickt. Mit Vorteil wird die Dusenverdampfung angewendet, wenn man Salzlösungen zur Trockne verdampfen und das verbleibende Salz in feinsten Verteilung geschnitten will. Oft auch kann man die vorbeschriebene Methode bei solchen Flüssigkeiten anwenden, die in erhitztem Zustande die Gefäßwände zerstören.

Für die Konzentration von Säuren, speziell von Schwefelsäure, wendet man in ausgedehntem Maße flache Schalen aus keramischem Material (Porzellan) oder

hinzuwings Quarzglas an, um und über welche der Heizgas strömen. Die Schalen sind treppenförmig übereinander aufgestellt, und die Säure durchrieselt entgegen dem Strome der Heizgase die Schalenreihen in absteigender Richtung.

b) Im Vorstehenden ist schon die zweite Art der Abdampfprozesse berührt worden, nämlich die Verdampfung von Flüssigkeiten in von Feuergasen bespülten Behältern. Die einfachste Art solcher Apparate ist der gewöhnliche Kochkessel, aus Metall oder einem

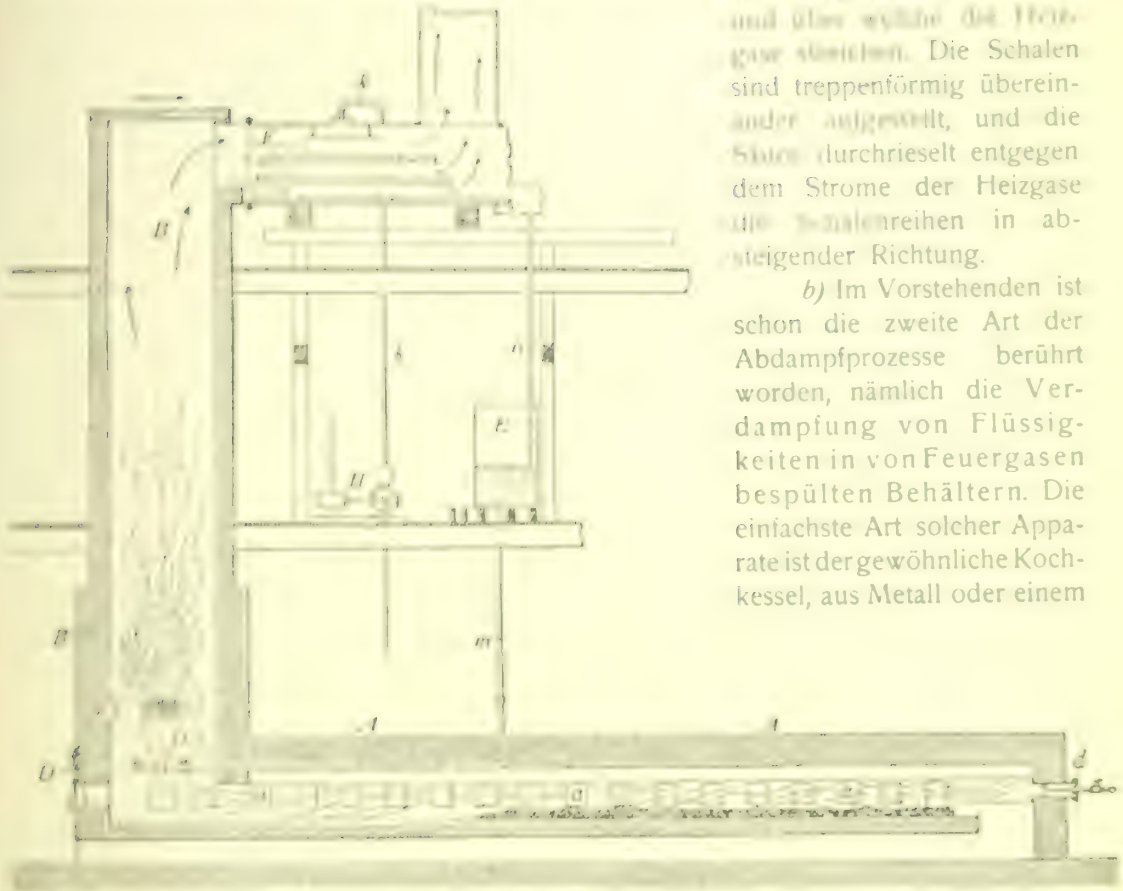


Abb 7

keramisches Material bestehend, von unten beheizt. Je nach dem Verwendungszweck, der Menge der zu behandelnden Flüssigkeit und den Eigenschaften derselben wechselt Form, Größe und das Material des Kessels. Nach diesen Gesichtspunkten entscheidet es sich auch, ob das Abdampfen bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke, unter Über- oder Unterdruck erfolgen soll. Auch die Art der Beheizung wird aus diesen Umständen — wenn auch nicht in erster Linie — durch die vorgenannten Gesichtspunkte auf diese wirkt wiederum am meisten die Frage der Brennstoffbeschaffung entscheidend ein.

Der gewöhnliche runde oder viereckige Kochkessel wird üblicherweise bei gewöhnlichem Drucke mit Feuer beheizt. Er ist in seiner populären Form als Kochtopf schon seit Urzeiten bekannt und wird noch in der chemischen Technik in ausgedehntem Maße angewendet. Für seine in diesen Zweige überwiegt

Industrie vermag ohne dieses einfache aller chemischen Geräte zu existieren, das vielfach in ganz außerordentlich großen Dimensionen ausgeführt wird.

Ein einfacher, direkt beheizter Kessel, wie er in der Soda- oder Sulfatindustrie häufig verwendet wird, ist in Abb. 8 dargestellt.

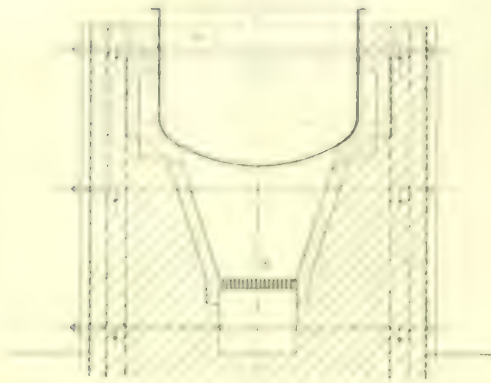


Abb. 8.

artigsten Zwecken und wird bis zu den größten Dimensionen, welche die Technik bewältigen kann, hergestellt. Das Material ist in der Regel Gußeisen. An den geraden Mantel *a* schließt sich, wie die Zeichnung erkennen läßt, ein nach einwärts gewölbter Boden mit sanftem Übergang an. Diese Form gestattet die bequeme An-

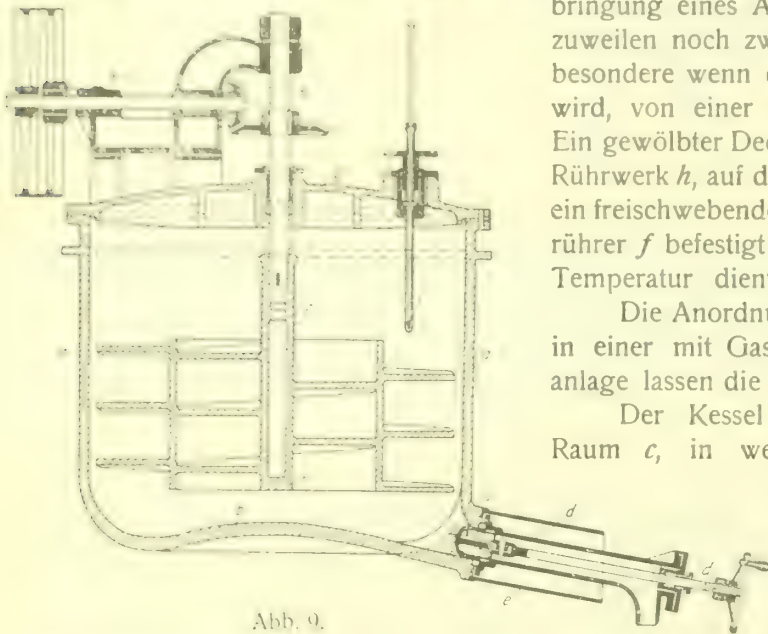


Abb. 9.

Der Kessel *a*, dessen Wandungen und Boden je nach dem Fassungsvermögen und der Art der einzudampfenden Flüssigkeit oft recht beträchtliche Stärke zeigen kann — bis zu 150 mm und mehr — sitzt in einer Feuerungsanlage über einem Plan- oder Treppenrost *b*. Das Feuer schlägt unmittelbar gegen den Boden und zieht entweder direkt in den Fuchs, oder seine Wärme wird noch in einem Ringkanal *c* weiter ausgenutzt, bevor sie in den Fuchs gelangt.

Ein Kochkessel in ganz moderner Ausführung ist in Abb. 9 wiedergegeben. Der Kessel dient zu den verschieden-

bringung eines Ablaßventils *d*, das man zuweilen noch zweckmäßigerweise, insbesondere wenn der Kessel eingemauert wird, von einer Schutzhülse *e* umgibt. Ein gewölbter Deckel *g* trägt ein kräftiges Rührwerk *h*, auf dessen senkrechter Welle ein freischwebender doppelter Schraubenrührer *f* befestigt ist. Zur Kontrolle der Temperatur dient das Thermometer *i*.

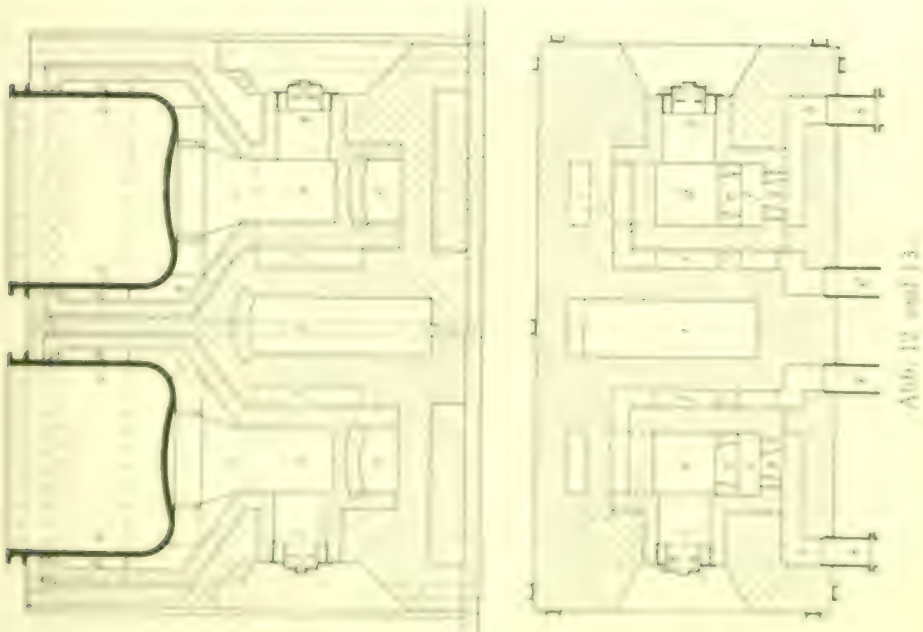
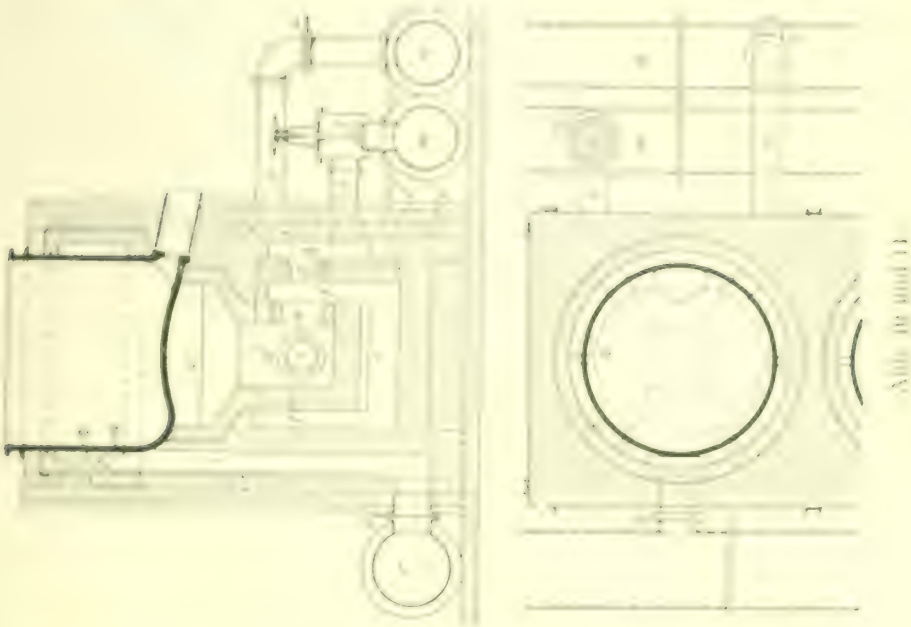
Die Anordnung solcher Kochkessel in einer mit Gas beheizten Feuerungsanlage lassen die Abb. 10–13 erkennen.

Der Kessel *a* überspannt einen Raum *c*, in welchem die aus dem Schachte *d* aufsteigende Flamme sich frei entfalten kann. Soll *a* möglichst hoch erhitzt werden, wird der Kessel *a*,

auf kräftigen Trägern hängend, möglichst freischwebend angeordnet, um gefährliche Spannungen infolge ungleichmäßiger Erwärmung zu vermeiden.

Wird der Kessel nicht so scharf beheizt, dann kann man ihn auf dem Mauerlande von *c* lagern. Die Heizgase steigen durch kleine Schächte *b* in die Höhe und werden in einem Ringkanal *h* gesammelt, so daß *a* auch noch von der Seite her beheizt wird. Die Gasfeuerung arbeitet mit Überdruck; das Heizgas strömt dem-

gemäß mit einer gewissen Geschwindigkeit aus der Röhre  $g$  in die weitere Mischkammer  $z$ . Hier mischt es sich mit der beim Durchstreichen des Kanals  $f$  vorgewärmten Luft. Das Gasablenkungsrohr  $m$  ist mit dem Abpumpventil  $i$  versehen, durch welche die genaue Regelung der durch die Stutzen  $k$  in die Feuerung strömenden Gasmenge bewirkt wird. Die zur Verbrennung nötige Luft strömt durch die Stutzen  $p$



in die Kammer  $f$ . Ihre Menge ist durch Schieber  $d$  ebenfalls genau regulierbar, so daß aus  $n$  nur das eben notwendige Quantum ausströmen kann. Sind die Feuerungen an Schornsteinen mit lebhaftem Zuge angeschlossen, dann ist es erforderlich, hinter dem Fache  $i$  noch einen Hahnen  $q$  einzubauen, um das Sammelrohr  $r$  von der Feuerung beliebig absperrn zu können.

Die Anordnung soll besonderen Sammelrohren für Luft, Erdgas und Abgas sich ihm vorstellen sein, wenn die Feuerungen nicht zu oberer Erde, sondern in einem höheren Erdküstentankwerk liegen und wenn die Träger derselben nicht noch durch schwere Fundamente, wie sie gemauerte Kanäle für die verschiedenen Gase brauchen würden, belastet werden sollen.

In großem Maßstabe werden die direkt beheizten Kochpfannen in der Kochsalzindustrie (Natriumchlorid) angewendet; eine große Anzahl Salinen arbeiten heute noch ausschließlich mit solchen Siedepfannen. Die Ausmaße derselben sind oft ganz bedeutend. Pfannen von 5–6 m Breite und über 40 m Länge sind keine Seltenheit.

In der neueren Zeit werden die Siedepfannen mit Regenerativfeuerungen eingerichtet, um das Brennmaterial möglichst gut auszunutzen.

Abb. 14 zeigt eine solche Anordnung in schematischer Darstellung. Auf dem Roste  $r$  läuft sich das Brennmaterial bis in den Füllschacht hinein an und vergast allmählich. Durch den

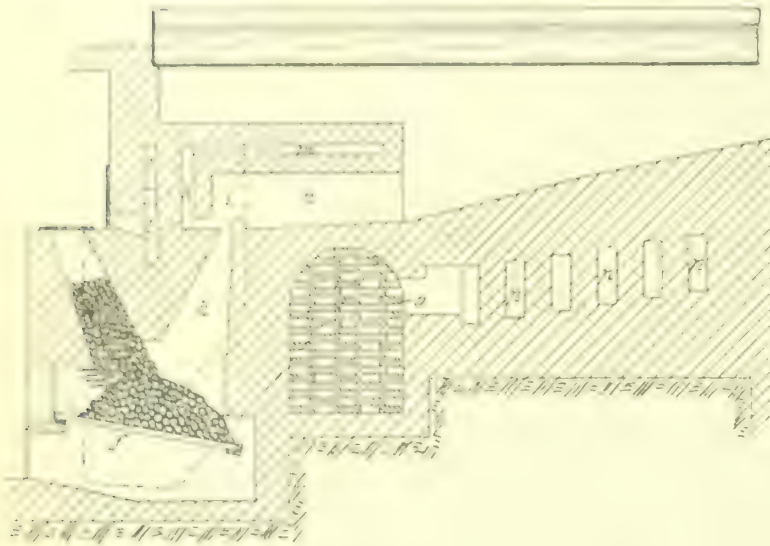


Abb. 14.

handen) nach Passieren der Luftkanäle  $p$  und gelangt durch  $m$  und  $k$  nach den Mischöffnungen bei  $i$ . Die Verbrennung ist eine sehr vollkommene.

Bei der großen Länge der Pfannen ist es erforderlich, daß die Herstellung derselben in sorgfältiger und solider Weise erfolgt.

In der Petroleumindustrie werden Kochkessel angewendet, die man eigentlich als Destillierapparate ansprechen kann, wenn sie sich auch in der Form und Ausführung den Dampfkesseln älterer Konstruktion mehr nähern als den üblichen Destillierapparaten. Der Vollständigkeit halber seien zwei Vertreter dieser Kessel hier beschrieben.

Da es sich bei der Erdölindustrie (s. Erdöl) in der Regel um die Bewältigung großer Mengen handelt, sind die Kessel zumeist von sehr großem Fassungsvermögen. Mit dem steigenden Inhalt nimmt die Heizfläche nicht in gleichem Maße zu. Man muß also, um die nötige Berührungsfläche für die Feuergase zu schaffen, durch besondere Formgebung der Kesselwände und den Einbau von Flammrohren für die Herstellung der erforderlichen Heizfläche sorgen. Abb. 15 läßt die Form eines solchen Kessels erkennen, der im allgemeinen an die alten Kofferkessel er-



An dieser Stelle sei erwähnt, daß die vereinfachte Art von Abdampfkesseln, welche die erzeugten Dämpfe unter mehr oder minder großem Überdruck entlassen, die bekannten Druckkessel sind. Da ihr Hauptzweck nicht die Trennung flüssiger Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit von einem festen Körper ist, sei hier nicht weiter auf ihre Beschreibung eingegangen (= Dampferzeugung).

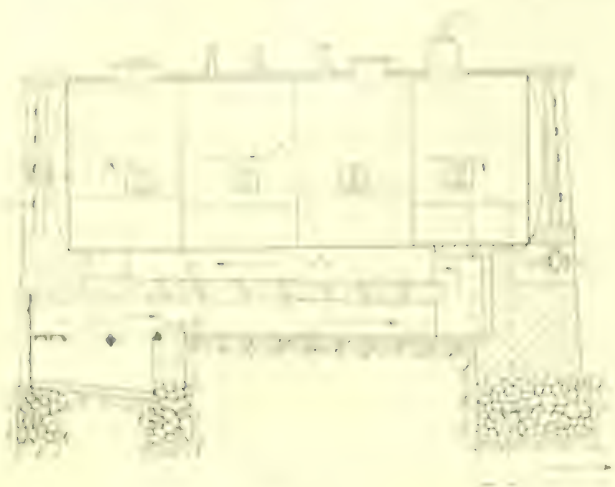


Abb. 17.

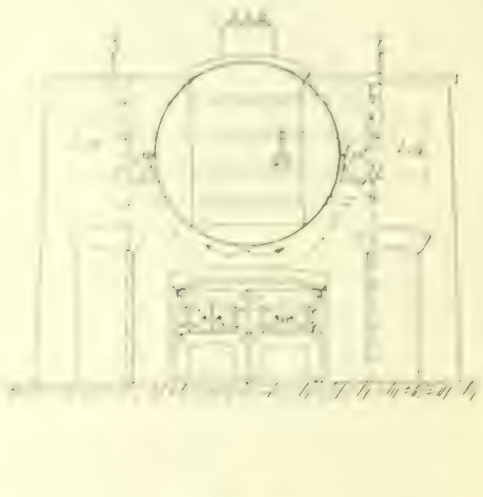


Abb. 18.

### III. Abdampfen unter Beheizung durch Dampf.

Eine sehr große Verbreitung und außerordentlich vielseitige Ausgestaltung ihrer Bauart haben die mit Dampf beheizten Abdampfapparate gefunden. Die Beheizung kann

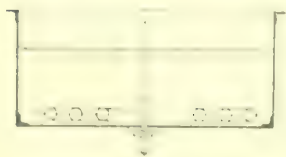


Abb. 19 und 20.

a) durch direktes Einleiten von gespanntem, event. überhitztem Dampf erfolgen, oder

b) indirekt durch äußere Heizmäntel, sie kann auch

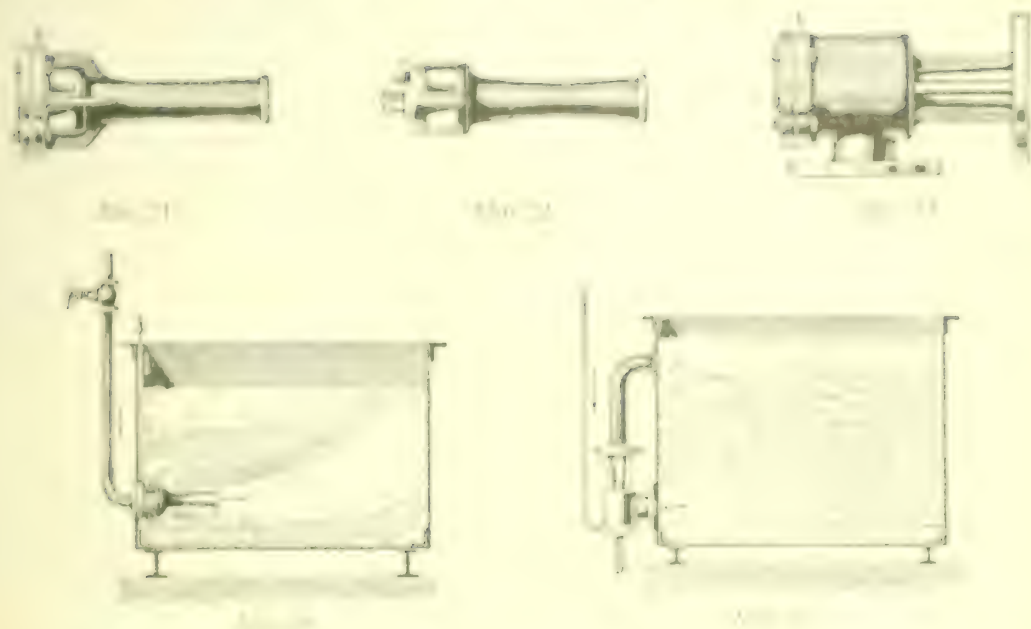
c) durch innenliegende Heizkörper bewerkstelligt werden; endlich kann das Verdampfen selbst, außer unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke auch

d) bei Überdruck oder Vakuum oder einer Verbindung verschiedener Druckstufen vor sich gehen.

a) Bei der direkten Einleitung von Heizdampf handelt es sich zumeist um die Entfernung niedrig siedender Flüssigkeiten. Bei solchen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt nahe bei demjenigen des Heizmittels liegt, kann es sich bei der direkten Beheizung nicht um die Entfernung erheblicher Flüssigkeitsmengen handeln, da durch den kondensierenden Dampf zumeist so viel oder mehr an Flüssigkeit zugeführt wird, wie in Dampfform

entweicht. Beim direkten Einleiten des Dampfes in eine Flüssigkeit wendet man zumeist ein einfaches Rohr an; falls das hierbei entstehende knatternde Geräusch störend wirkt, kann man ein Verteilungsorgan anwenden, welches den Dampfstrahl vielfach zerteilt und hierdurch die Mischung von Flüssigkeit und Dampf geräuschlos erfolgen läßt. Am einfachsten kann dies mit einem gelochten Rohr erzielt werden, durch welches der Dampf austritt. Das Rohr kann hierbei verschiedenartig angeordnet sein, z. B. wie Abb. 19 und 20 zeigt, in Schlangenform.

Eine andere Form von Angewandter Familienforschung ist die Heilungswirkung, wie aus dem Abb. 21–25 ersichtlich ist. Der Patient wird durch eine Reise in ein geschütztes Reich sei, wo er sich selbst aus der Krankheit erlösen kann. Will man auch das Stoffes noch aufrechterhalten, muss man sich vorstellen, dass eine durch eine besondere Anwesenheit Luft in der Atmosphäre. Da das Gehirn seine Ursache lediglich in der Bildung derer, die es enthält.



Die zwei Objekte  $A$  und  $B$  seien durch eine Ward  $L/D$  getrennt; in  $B$  befindet sich das Hgswinkel, unserd Waagenband, in  $A$  die zu beschreibende Flüssigkeit (S. 28).

Die Wand  $C/D$  besitzt die Wärme des Hohlraums, welches die Temperatur  $T_{\text{Hohl}}$  aufweist, gleichmäßig zur Flüssigkeit mit der niedrigeren Temperatur  $T_{\text{Äuß}}$  abstrahlt, somit ist der Gradient der Wand  $C/D$  von unten nach oben gerichtet.  $T_{\text{Hohl}} > T_{\text{Äuß}}$ . Die Wärme  $Q_{\text{Hohl}}$  des Hohlraums  $C$  fließt an der Wand  $C/D$  nach oben.  $Q_{\text{Hohl}} = \lambda \cdot F \cdot \frac{T_{\text{Hohl}} - T_{\text{Äuß}}}{\delta}$ . Die Wärme  $Q_{\text{Äuß}}$  der Flüssigkeit fließt an der Wand  $C/D$  nach unten.  $Q_{\text{Äuß}} = \lambda \cdot F \cdot \frac{T_{\text{Äuß}} - T_{\text{Hohl}}}{\delta}$ . Die Wärme  $Q_{\text{Hohl}}$  und  $Q_{\text{Äuß}}$  sind gleich groß.  $Q_{\text{Hohl}} = Q_{\text{Äuß}}$ .



nicht wie eine zweite Kontaktfläche wirkt, in die entfernteren Flüssigkeitsschichten allmählich über. Dieser Vorgang würde sich wiederholen, bis die ganze Flüssigkeit die Temperatur  $t_1$  angenommen hätte. Das Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten ist im Verhältnis zu demjenigen von Metallwänden gering, und die übertragene Wärmemenge ist umgekehrt proportional zur Dicke der wärmeleitenden Schicht. Aus diesem Grunde ist es gefodert, die Schicht  $EF$  möglichst schnell zu entfernen, damit neue Flüssigkeitsteile in Berührung mit  $CD$  kommen könnten. Dies kann durch mechanisch wirkende oder natürliche Mittel erzielt werden.

Setzt die wärmeleitende Fläche  $CD$  horizontal (Abb. 27) und befindet sich das Heizmittel unten in  $B$ , die zu erwärmende Flüssigkeit in  $A$ , dann vermag die zunächst  $CD$  befindliche erwärmte Flüssigkeitsschicht infolge ihres nunmehr verringerten spez. Gew. eine Lageveränderung durch Emporsteigen in der kälteren, schwereren Flüssigkeit herbeizuführen. Naturgemäß kann diese Schicht als Ganzes nicht emporsteigen, sie teilt sich vielmehr in einzelne, aufwärts gerichtete Ströme, denen analoge, abwärts gerichtete Ströme der kälteren Flüssigkeit das Gleichgewicht halten. Beide Ströme hindern sich, da sie unregelmäßig verlaufen, in ihrer Bewegung, das Anwärmen und Kochen verläuft demnach nicht gleichmäßig. Würde sich die

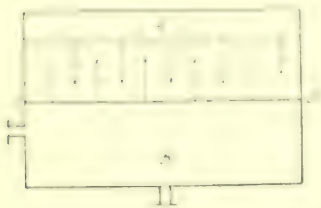


Abb. 27.



Abb. 28.

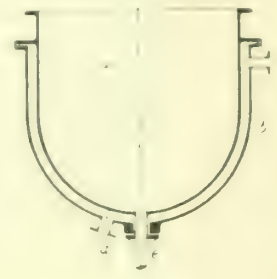


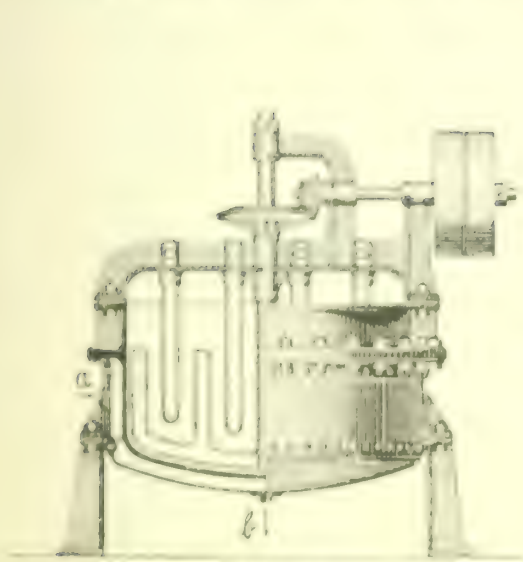
Abb. 29.

zu erwärmende Flüssigkeit unten und das Heizmittel oben befinden, wäre eine vollkommene Erwärmung ausgeschlossen. Die der Wand  $CD$  zunächst befindliche Flüssigkeitsschicht würde unbeweglich über der kälteren Hauptmenge stehen bleiben und die weitere Wärmeübertragung bis zur Unwirksamkeit verlangsamen. Wie wichtig eine gute Durchmischung der Flüssigkeitsschichten ist, kann man bei Dampfkesseln beobachten. Es ist festgestellt worden, daß im Oberteil der Wasserschichten eine Flüssigkeitstemperatur entsprechend der Dampftemperatur herrscht, während in der Nähe des Bodens die Temperatur beträchtlich unter  $100^{\circ}$  war.

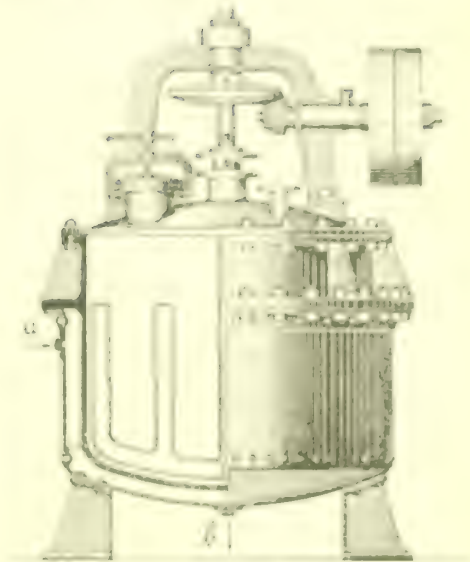
Die Temperatursteigerung hört auf, wenn die zu erwärmende Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht hat (Abb. 28). Die Dampfbildung setzt unmittelbar an der Fläche  $CD$  ein. Ein solches Bläschen  $k$  steigt, infolge seines im Verhältnisse zur Flüssigkeit selbst ungemein geringen spez. Gew. nach seiner Loslösung von  $CD$  in die Höhe und strömt zur Oberfläche. Diese Bewegung geht mit so beträchtlicher Schnelligkeit vor sich, daß auch Teile der Flüssigkeit mit nach oben gerissen werden, so daß eine lebhafte Strömung und Lagenverschiebung der einzelnen Flüssigkeitsteilchen entsteht. Könnte der Dampf, der sich zunächst der Wand  $CD$  entwickelt, nicht entweichen, dann wäre die Behinderung des Siedeprozesses noch empfindlicher als beim Anwärmen, da ruhender Dampf ein noch schlechterer Wärmeleiter ist als Flüssigkeit. Der als Heizmittel dienende Dampf in  $B$  kondensiert sich an  $CD$ , überzieht die wärmeleitende Wand mit einer Flüssigkeitsschicht, die ihrerseits wiederum die Wärmeleitung von  $B$  nach  $A$  ungünstig beeinflusst.

Es ist also erforderlich, daß einseitig die Hauptflächen der abdestillierenden Flüssigkeit und andererseits das Kondensat des Destillates sich möglichst schnell und ungehindert von der Wärmeisolationswand  $C/D$  entfernen können.

Die Berechnung der Größe des Heißluftstroms beruht auf einem gewissen Grad nach dem bekannten Zustand der Warmwasser. Die grundsätzliche ist in dem Gleichgewicht, übertragenen Wärmestrom  $Q$  ist bekanntlich  $- \dot{m} \cdot (T_2 - T_1)$ , der Wärmeflussgleichung  $Q = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \cdot \frac{1}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$  die Konstanten  $\eta$  und  $\alpha$ .

[illegible]

346 307



© 1999 by the American Psychological Association, 0893-3200/99/\$12.00

Die einfachste Form eines Abdampfapparates mit beheizter Außenwand ist der gezeichnete Kochkessel mit Heizmantel (gemäß Abb. 29). Der gußeiserne, schmiedeeiserne oder sonstige beschaffene Innenkessel *a* ist von einem gußeisernen oder schmiedeeisernen Dampfmantel *b* umgeben. Der Dampf tritt durch Stutzen *c* aus. Das Kondenswasser läuft durch den Rohrstutzen *d* ab, während durch *e* der Kessel mit Wasser gefüllt werden kann.

Häufig werden die Abdampfkessel mit Rohrwerk umschlossen, um den Wärmeaustausch zwischen Heizflüssigkeit und Inhalt zu beschleunigen. Ein solches offener Rohrkessel ist in Abb. 82 wiedergegeben, während Abb. 11 einen Abdampfkessel mit Deckel und Rohrwerk zeigt. Auch in horizontaler Anordnung werden solche Rohrkessel angeführt, wie Abb. 12 zeigt. Der Hebelmechanismus des Zylinderkessels umschließt hierbei nur die untere Hälfte, schwebvermögend stehen auch Kessel mit völliger Dampfzylinderumhüllung.

Eine besondere Ausbildung hat der diffuse Heizraum in den Fällen gefunden, bei welchen das Material des Korns aus einem oder wenigen gleichartigen Gittern bestehen mußte, während man die Höhe der Temperatur des Heizmittels über die sonst zulässigen Grenzen steigern wollte.

trassen, versehen die Apparate mit in die Wand eingegossenen Heizschlangen in Form von schmiedeeisernen Schlangen oder Tauchen. Die ersteren, meist von Hartmetall hergestellten Apparate bieten die Möglichkeit, durch Anwendung von hochverhitztem Wasser als Heizmittel die mit Dampf erreichbaren Temperaturen weit zu überschreiten. Hierdurch wird eine große Wärmeleitung erzielt, und das glatte Innere des Kessels bietet für den Betrieb große Annehmlichkeiten.

Abb. 32 zeigt einen gewöhnlichen Abdampfkessel. Die schmiedeeiserne druckfeste Heizschlange ist in die verstärkte Wand *e* des Kessels eingegossen. Das Heizmittel – falls es Dampf ist – tritt bei *a* ein und bei *b* aus; wenn überhitztes Wasser angewendet wird, ist die Laufrichtung umgekehrt von *b* nach *a*.

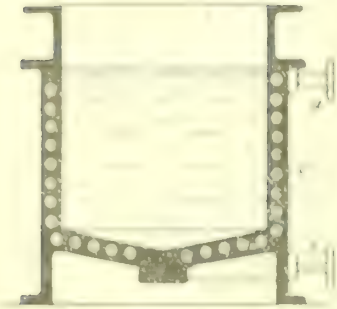


Abb. 32.

Ein großer Abdampfkessel, wie er für Brauereizwecke (s. Bier) hergestellt wird, ist in Abb. 33 angegeben. Ober- und Unterteil sowie der Deckel sind getrennt hergestellt und werden durch Flansche und Schrauben miteinander verbunden. Der Dampf tritt aus dem Zuleitungsrohr *a* durch eine Anzahl Abzweigrohre in die Heizschlange ein, die in den gewölbten starken Boden *b* eingegossen ist. Ein kräftiges Rührwerk *c* mit Rührkette verhindert das Anbrennen des Inhaltes am Boden. Der schmiedeeiserne Mittelteil *d* ist zweckmäßigerweise isoliert. Der entwickelte Wasserdampf tritt durch den Dampfstutzen *e* ins Freie. Die einzudickende

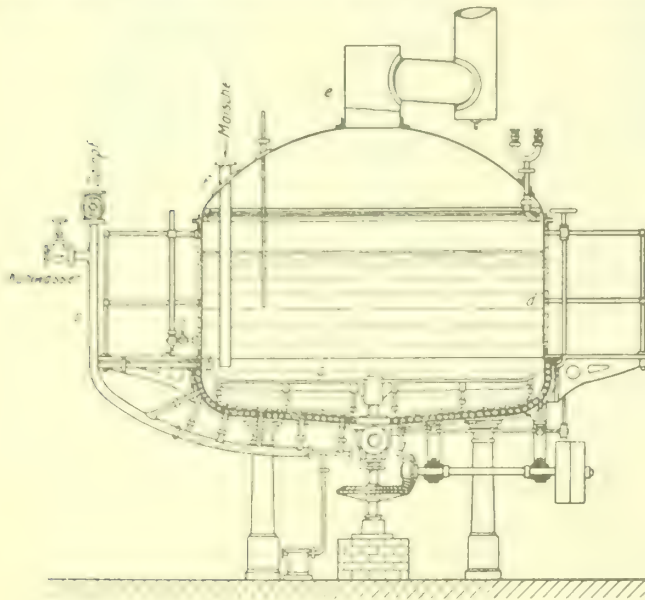


Abb. 33.



Abb. 34.

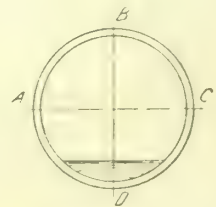


Abb. 35.

Flüssigkeit wird durch das Rohr *F* eingefüllt. Das Ablassen des eingedickten Inhaltes erfolgt bei *g*.

Wenn die einzudampfende Flüssigkeit es zuläßt, kann man das ganze Gefäß, seinen Boden oder seine Wand allein, ganz aus Heizschlangen herstellen, deren Windungen autogen miteinander verschweißt sind, wie Abb. 34 erkennen läßt.

c) Die bisher beschriebenen Abdampfapparate haben den Nachteil, daß die Heizfläche nur unvollkommen ausgenutzt wird. Sie wird deshalb meist so ange-

bracht, daß sie ganz von der zu verdampfenden Flüssigkeit umgeben ist. Das einfachste Heizelement ist die Heizschlange. Bei ihrer Anwendung ist folgendes zu beachten, daß nur ein gewisser Teil dieser Heizfläche zur vollen Wirksamkeit gelangt, wie Abb. 35 erkennen läßt. Nur auf der Umfangsstrecke  $ABC$  können wir erwärmten Dampfbläschen frei nach oben strömen, zwischen  $ADC$  findet — je mehr oder weniger Widerstand, während im Punkte  $A$  selbst ein Einströmen der Dampfblasen in ruhender Flüssigkeit ausgeschlossen ist. Hiermit kommt, daß der untere Teil des Rohres ständig mit Kondensat gefüllt ist, was auf die Heizung so groß

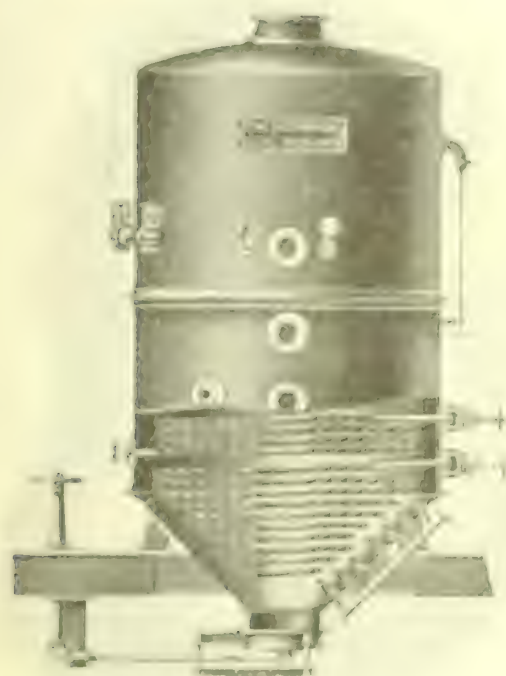


Abb. 35



Abb. 37

sein kann, zumal bei zu langen Schlangen, daß der ganze Rohrquerschnitt erfüllt ist. Es ist zumeist im unteren Teil des Rohrs in Erscheinung tritt, — äußert sich im Uebertand, daß die unteren Flüssigkeitsschichten gar nicht oder zu schwach erhitzt werden.

Will man demnach eine große Heizfläche in Form von Heizschlangen in einem Apparat unterbringen, muß man eine größere Zahl getrennt beheizter und entwässerter Heizschlangen anwenden.

Abb. 36 zeigt eine Konstruktion, wie sie von der Maschinenbau-Gesellschaft Maschinenbau A.G. angewendet worden ist. Deutlich erkennt man die Bemühung dem Heizdampf möglichst kurze Wege zu bieten, um die Heizfläche möglichst wenig zu verlegen infolge der Anfüllung der Schlangen mit Kondensat.

Sehr bald ging man infolge dieser Überlegung dazu über an Stelle des langen Schlangengerüsts gerade, kurze Heizrohre, in Bündeln und Gruppen vereinigt, anzuwenden.

In Abb. 37 ist  $a$  der Mantel des Verdampfers,  $b$  das Heizschichtkühl, während  $c$  das Zirkulationsrohr ist. Durch die heftige Dampferwirkung ist sehr zwischen den

Heizrohren werden beträchtliche Flüssigkeitsmengen in die Höhe geschleudert. Damit die Verdampfung ordnungsgemäß weitergehen kann, muß der Flüssigkeit Gelegenheit gegeben werden, wieder nach unten zu gelangen. Dies erfolgt durch eine oder mehrere weite Zirkulationsrohre  $d$ . Um die vom Dampfe mitgerissenen Flüssigkeitsteilechen von ihm zu trennen, läßt man ihn, bevor er aus dem Kessel

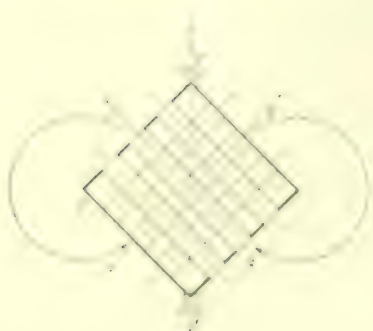


Abb. 38.

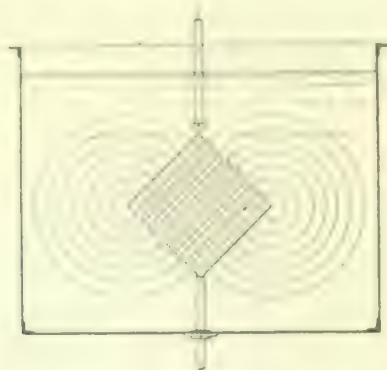


Abb. 39.

entweicht, eine Vorrichtung passieren, welche die Flüssigkeit abscheiden soll. Im Dampfraum ist ein Zwischenboden  $P$  angebracht, durch dessen mittlere Öffnung die Dämpfe strömen, um gegen die Prellplatte  $p$  zu stoßen. Der Hals  $e$  gibt dem Dampfstrom die erforderliche gerade Richtung. Beim Anprall gegen  $p$  scheiden sich die Flüssigkeitstropfen aus und fließen durch ein Ablaßrohr in den Kochraum zurück.

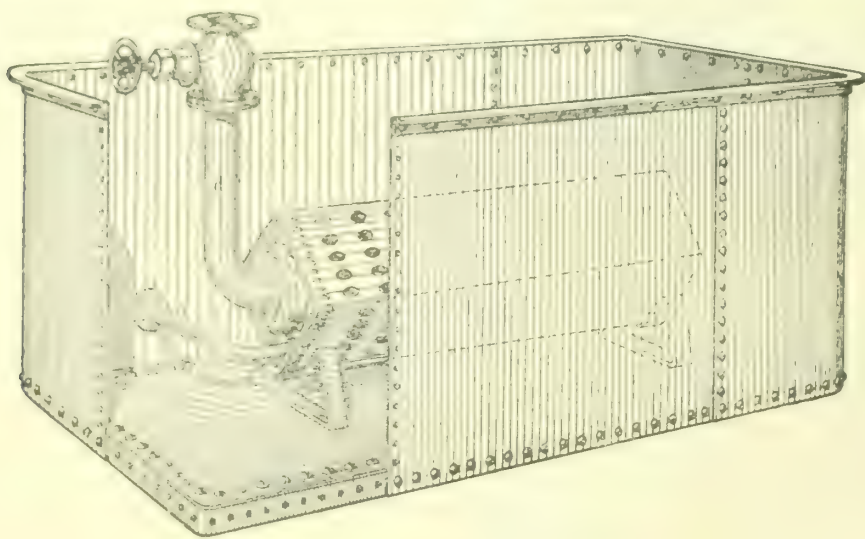


Abb. 40.

Um eine bessere Zirkulation der Flüssigkeit zu erzielen, hat man die verschiedensten Anordnungen getroffen; eine der interessantesten Lösungen ist der WITKOWICZ-Heizkörper. Die schräge Stellung der Heizrohre  $ab-cd$  (s. Abb. 38) hat den Vorteil, daß das Gemisch von Dampf und Flüssigkeit sich rasch voneinander trennen kann. Die Dampfblasen steigen nach oben, die Flüssigkeit fällt nach unten. Der Querschnitt des Heizkörpers  $g$  ist quadratisch, und Länge wie Durchmesser richten sich nach der gewünschten Heizfläche. Der Dampf tritt bei  $e$  ein, das Kondens-

wasser fließt hin / ab. Bei großen Verdampfungsanlagen gestattet der Wirtswerkkörper den Vorteil, 400 cm übersteigen die Flüssigkeit infolge Schaumbildung ausgetrieben ist.

Abb. 39 läßt erkennen, daß die kreisförmige Bewegung der Flüssigkeitseichen auch bei sehr starker Beanspruchung der Heizflächen ein ruhiges Kochen ermöglicht.

Den Einbau einer Wirtswerk-Heizkörper in einen geschützten Kesselkasten zeigt Abb. 40, während Abb. 41 die Anordnung eines solchen Heizelementes in einem Vakuumverdampfer zeigt.

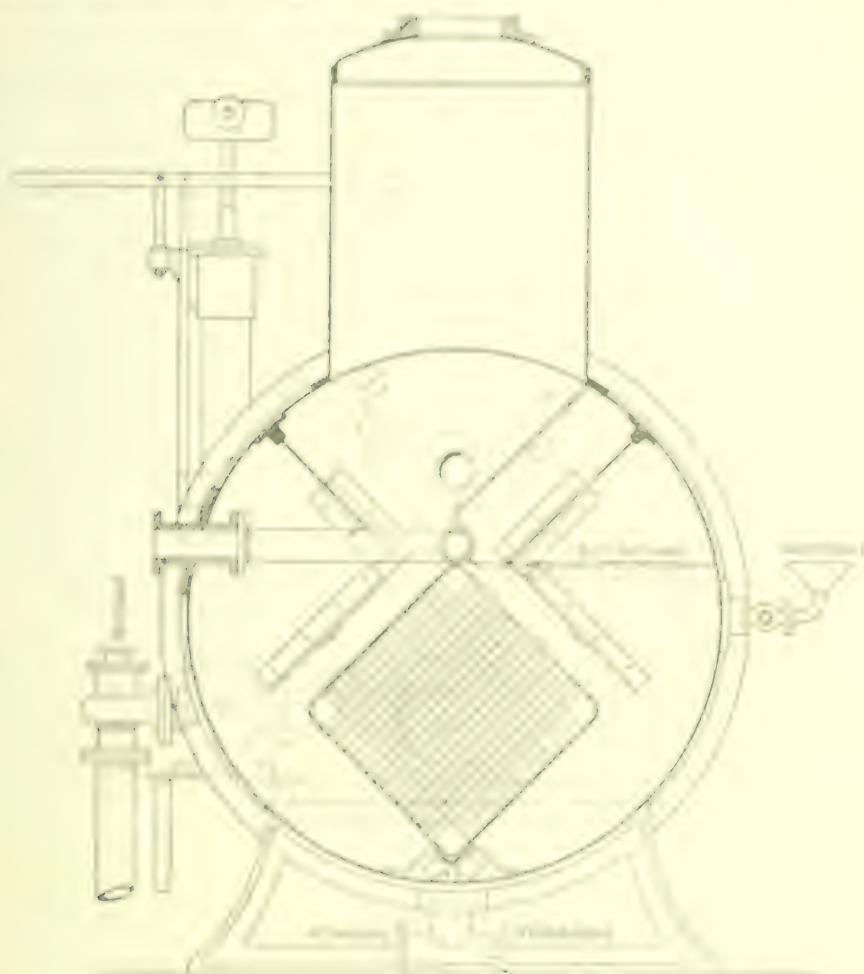


Abb. 41

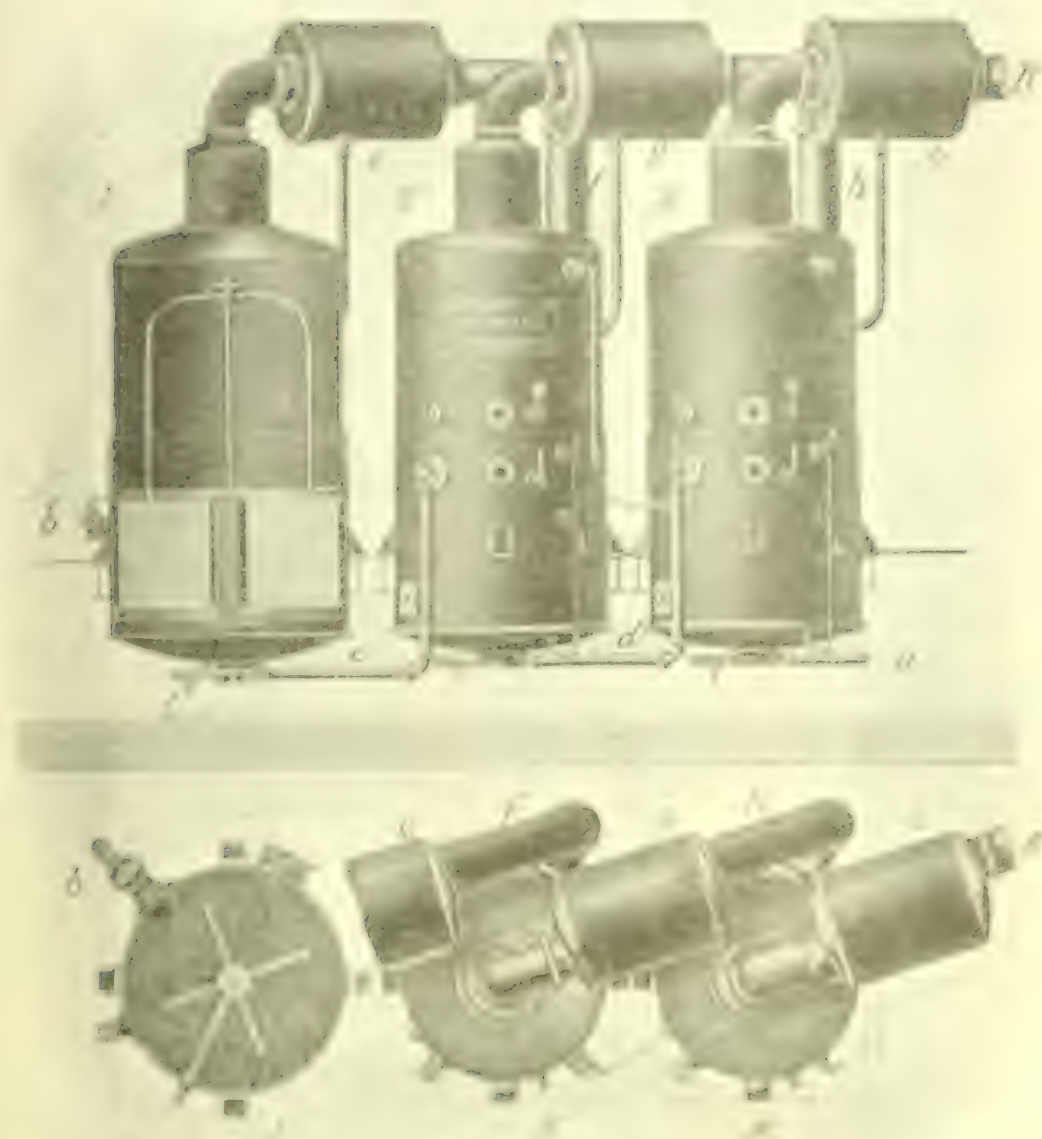
Es ist nicht zu verkennen, daß die Anordnung der qualitativen Heizelemente sich bequem je nach Querschnitt anpassen und beträchtliche Heizflächen auf verhältnismäßig beschränktem Raume unterzubringen gestattet.

4. Wenn der geobstetische atmosphärische Druck, unter welchem das Abdampfen stattfindet, ohne Einfluß auf die Formgebung der Apparate bleibt, so ändert sich dies beim Verdampfen unter Ober- oder Unterdruck. In beiden Fällen müssen die Verdampfer abkühlend geschlossen sein und ihre Wandung muß der Wirkung der Druckdifferenz Widerstand leisten.

Die Anwendung von Unterdruckabkühlung, von welchem die Industrie in ausgedehntester Maße Gebrauch macht, bringt verschiedene wesentliche Vorteile mit



Hilf mir bei der Bearbeitung des Textes.



Zum Betrieb des Kalkulationsverfahrens ist ein Kalkulationskalkül erforderlich, dessen Ausführung dem vorstehenden sehr leicht überformulierten Schema folgen werden darf angewendet, wo man das Kalkulat wachstgewonnen will (z. B. Drillieren). Esapitalkulantenrechnen, nämlich ein Nullaufschlag auf Verhältnisse, findet man z. B. bei den Vorkosten nicht besonders hoch, so wie bekannt. Am anderen Verfahren sind

die Eingetriedkondensatoren in Verbindung mit einem barometrischen Fallrohr und trockener Luftpumpe.

Zwei gebräuchliche Konstruktionen sind den Abb. 45 und 46 zu entnehmen. Wie man sieht, tritt das Kühlwasser oben in den Apparat ein, steigt über eine Überfallplatte und fällt auf einen Verteilungsteller. Von hier rieseln die Wasserläden über eine Anzahl gelochter Pressplatten abwärts. Der Dampf tritt unten ein und mischt sich mit dem feinverteilten Wasser; das Kondensat mit dem Kühlwasser fließt am Boden ab. Die Luft wird oben unter der Decke abgesaugt.

Während die bisher beschriebenen Verdampfer mit großer Dicke der Flüssigkeitschicht arbeiten, basiert das Prinzip einer Anzahl der neueren Bauarten auf der

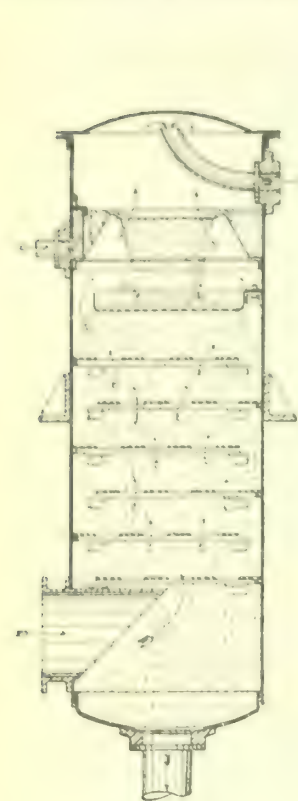


Abb. 45.

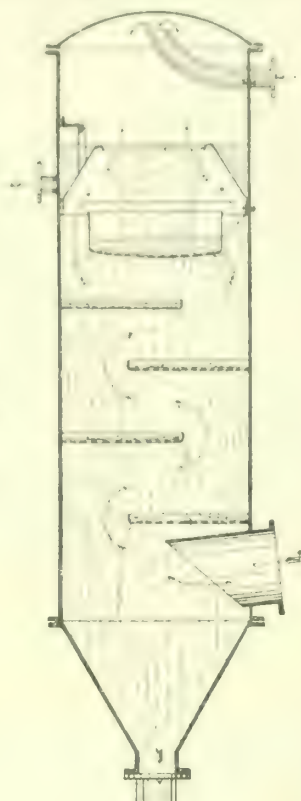


Abb. 46.

Anwendung kleiner Flüssigkeitshöhen. Hierzu gehören die Dünnschichtverdampfer, deren Heizfläche häufig als Trommel oder Walze ausgebildet wird. Je nachdem die Flüssigkeit nur eingedickt wird oder gänzlich abdampft, so daß der Rückstand in fester, trockener Form gewonnen wird, kann man diese Art Apparate zu den Verdampfern oder Trockenapparaten rechnen.

Man kann aus Abb. 47 das Prinzip dieser Apparate entnehmen. Die zu verdampfende Flüssigkeit tritt durch ein Rohr *d* ein und spritzt in dünnen Strahlen gegen die Mäntel der beiden dicht nebeneinander liegenden geheizten Trommeln. Die Flüssigkeit sammelt sich zwischen den Walzen an und wird bei ihrer gegenläufigen Drehung in dünner Schicht mitgenommen. Hierbei verdampft die Flüssigkeit, oder sie wird eingedickt und alsdann

durch einen Schaber entfernt. Bei Milch schält sich der Rückstand beispielsweise in Form eines breiten weißen Bandes *p* ab (s. Milch).

Während der hier dargestellte Walzenverdampfer bei gewöhnlichem Atmosphärendruck arbeitet, steht naturgemäß der Dünnschichtverdampfung im Vakuum nichts entgegen. Zu dem Zwecke wird die ganze Maschine von einem druckfesten Gehäuse umgeben, in welchem die geheizten Walzen sich drehen.

Eine andere Art von Dünnschichtverdampfern sind die Kletterverdampfer von KISTNER. Bei den gewöhnlichen Vakuumverdampfern bedeckt die Flüssigkeit in mehr oder weniger dicker Schicht die Heizkörperflächen. Ihre Ausdehnung in der Senkrechten ist, wie man aus den bisherigen Beschreibungen ersehen kann, gering. Beim KISTNER-Verdampfer sind die Heizrohre, durch welche die einzudickende Flüssigkeit fließt, so eng, daß infolge der energischen Dampfbildung die Flüssigkeit in die Höhe gerissen und in dünner Schicht über die Rohrwandung

hinweg nach oben geführt wird. Das Gemisch von Dampf und Flüssigkeit prallt gegen eine Metallplatte, welche die völlige Trennung desselben bewirkt. Die Flüssigkeit fließt, wie Abb. 48 erkennen läßt, am unteren Teil der Haube ab, während der Dampf durch den weiten Dampfkanal entweicht. Die Krystall-Apparate zeigen eine außerordentlich große Leistung auf das Quadratmeter Heizfläche berechnet, wie sie früher noch von keiner der bekannten üblichen Art von Verdampfern erreicht worden ist. Demgemäß ist ihre Verkleinerung aus sehr beträchtliche und sinnvolle geworden.

Der Krystall-Apparat kann natürlich auch unter Vakuum arbeiten und wird zu diesem Zweck mit einer besonderen Vorrichtung zusammenge stellt.

In Abb. 49 ist eine Einrichtung zur Konzentration von Natronlauge angegeben. Der Röhrendampfkessel A wird mit der schwachen Lauge gesättigt und liefert den Heizdampf für die Batterie von fünf Klotterverdampfern B. Mit A zusammen arbeiten sie wasserspeichernd.



Abb. 49

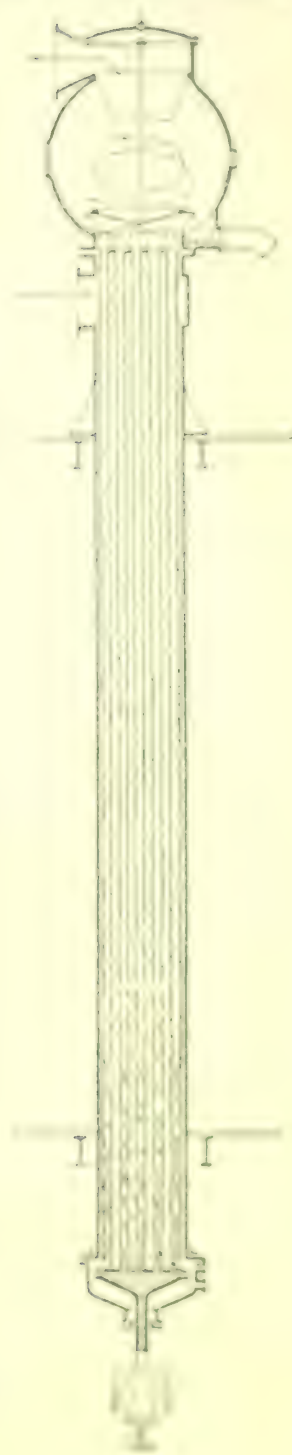


Abb. 48

und fließen eine Lauge von  $14^{\circ} Be$  in den Zweitufenverdampfern C, wird die Lauge auf  $18^{\circ} Be$  konzentriert, und in dem mit gelbtemerten Filtersteinen ausgestatteten Fertigerdampfer D steigt die Konzentration auf etwa  $30^{\circ} Be$ .

Sehr schwer zu konzentrierende Lauge, wie z. B. Calciumnitratlauge, können in dem Krystall-Apparat bis auf 10% Wassergehalt eingedunstet werden, so daß dieser Rückstandflüchtig nicht, sondern Festkörper wird. Die Verkleinerung dieses Restabfalls ist.

Ein Schnelltrübeverdamper, der aus einem mit einem Dicken von regelmäßigem Eisenblech besetzt ist, wurde von dem Amerikaner VACAN konstruiert. Sein Prinzip ist in der schematischen Abb. 50 dargestellt.

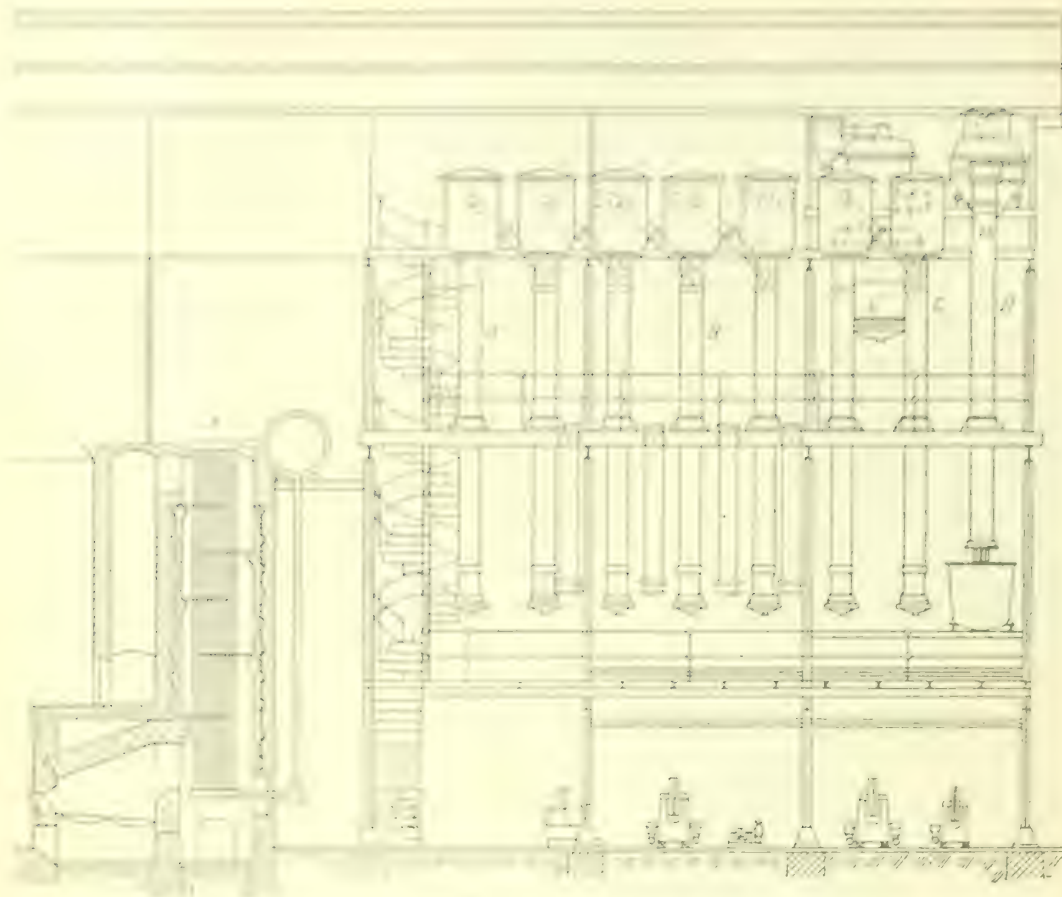


Abb. 49.

*A* Verdampfer, der mit schwacher Natronlauge gespeist wird und den Dampf für die Mehrphasen-Verdampfer liefert; *B* 5-Phasen-Verdampfer, der eine Lauge von 33° B $\acute{e}$  liefert; *C* 2-Phasen-Verdampfer, der von 33° B $\acute{e}$  auf 48° B $\acute{e}$  konzentriert; *D* Verdampfer mit gußeisernen Röhren, der auf 60° B $\acute{e}$  konzentriert.

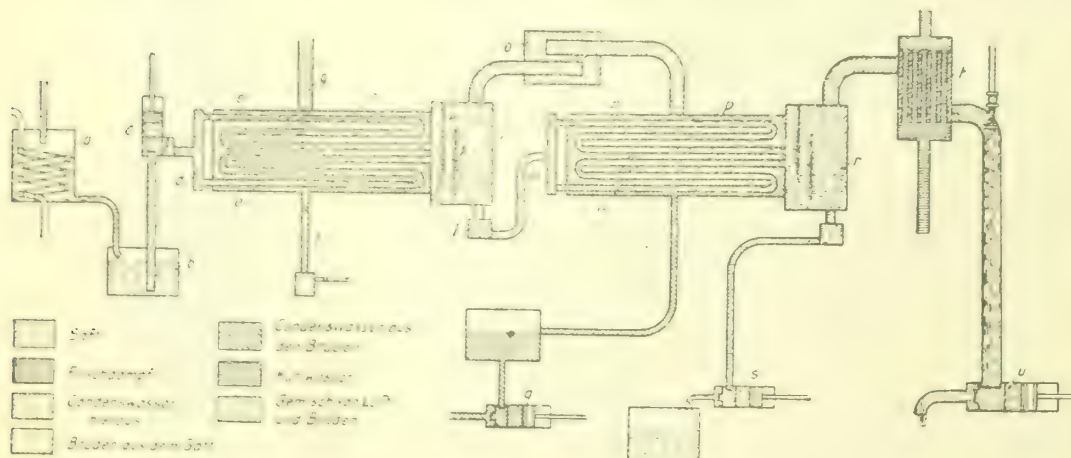


Abb. 50.

Der in einem Vorwärmer *a*, wenn nötig, vorgewärmte Saft gelangt in einen Speisekasten *b*, aus dem die Saftpumpe *c* saugt. Sie drückt den Saft in das Verteilungsrohr *d*, von wo aus er in die Schlangen *e* des ersten Verdampfers *f* eintritt

Durch *g* strömt Kessel- oder Abdampf zur während sich das Kondenswasser durch *h* entleert. In den Schlangen erhitzt sich der Saft lebhaft und strömt in das Aufhängegefäß *i*, wo Trennbleche *k* die beiden von dem Saft trennen. Der Saft

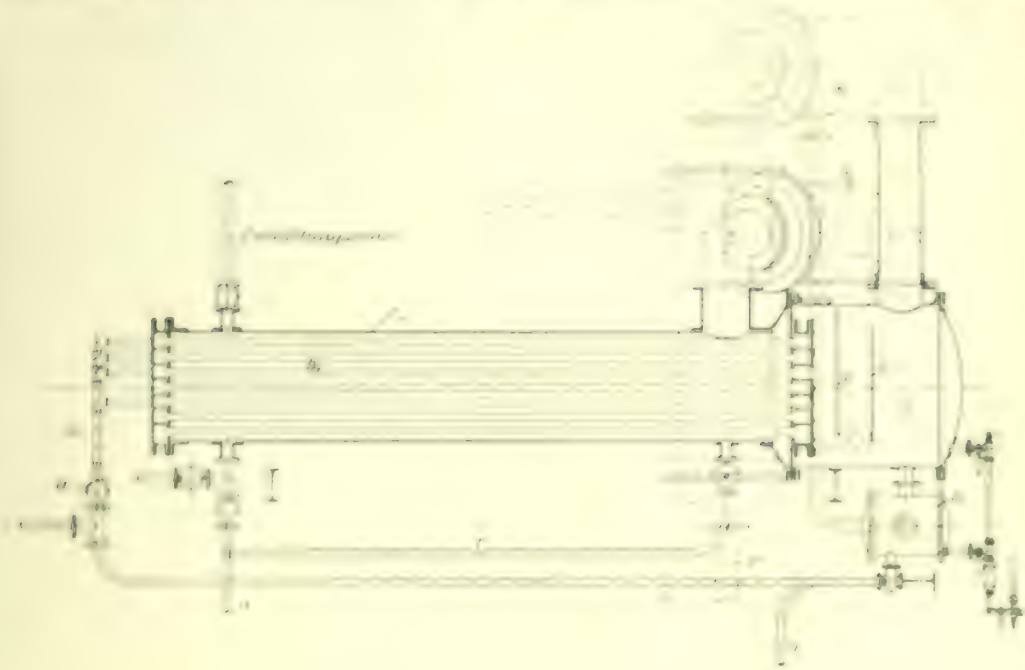


Abb. 51.

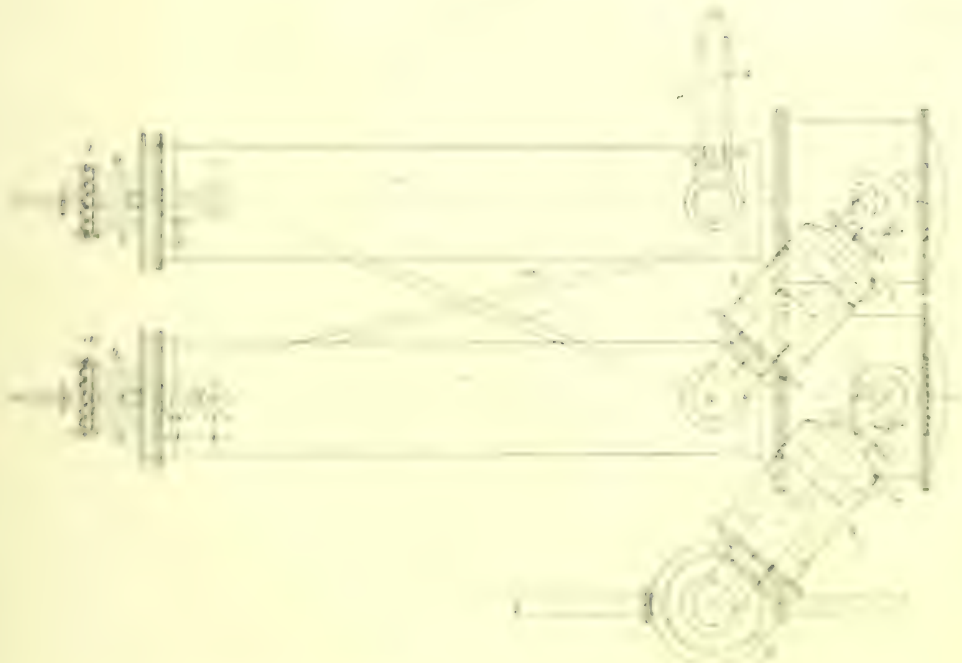


Abb. 52.

strömt durch ein Sammelgefäß *i* in die Vertiefung *m* der Schlangen *n*. Die beiden des ersten Verdampfers gehen, wenn erforderlich, erst durch einen Abscheider *o*, wo etwa übergetrassener Saft sich noch absondern kann, und befeugen

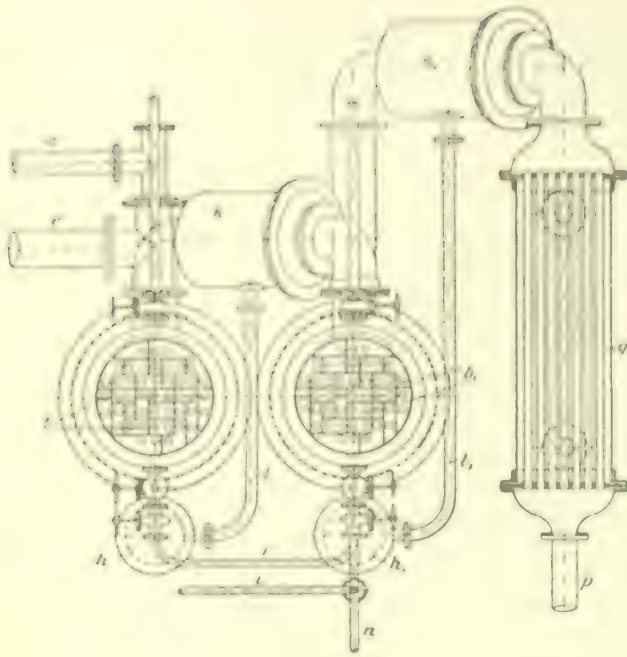


Abb. 53.

dann die Schlangen *n* des zweiten Verdampfers *p*. Bei mehrstufiger Verdampfung wiederholt sich dieses Spiel.

Das Kondenswasser aus den Brüden wird durch die Kondensationspumpe *q* abgezogen. Der eingedickte Saft trennt sich im Auflangegefaß *r* von den Brüden und wird durch die Saftpumpe *s* entfernt. Die Brüden werden im Oberflächen- oder Einspritzkondensator *t* niedergeschlagen und von der Brüdenpumpe *u* entfernt. Der Oberflächenkondensator kann als Vorwärmer ausgebildet werden, wo man kalten, dünnen Saft direkt verarbeitet.

Die konstruktive Ausgestaltung des VARYAN-Verdampfers,

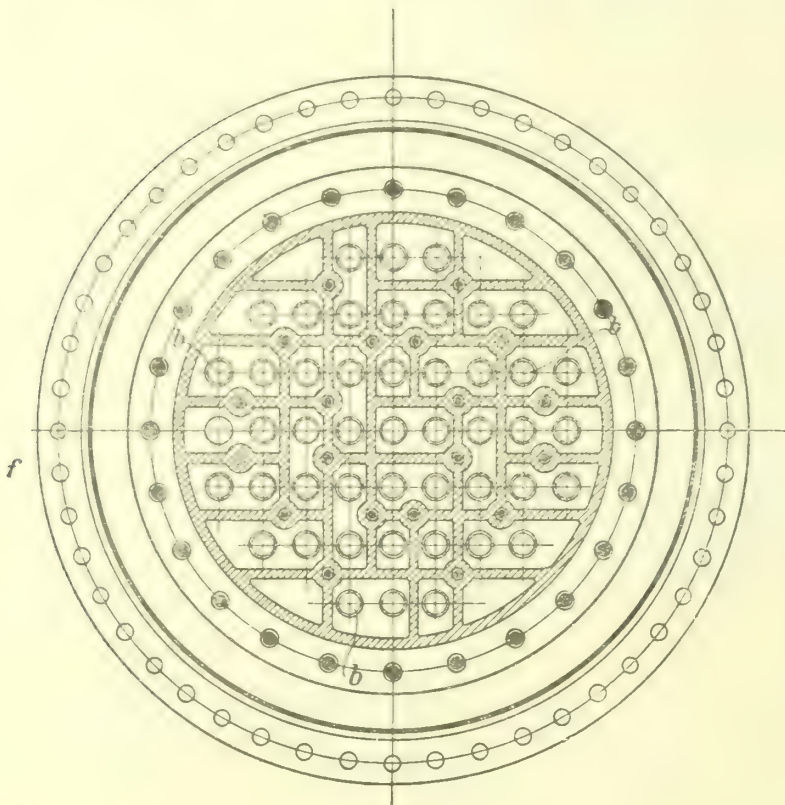


Abb. 54.

wie er von der Metallwarenfabrik vorm. FR. ZICKERICK A.-G. in Wolfenbüttel gebaut wird, geht aus den Abb. 51–53 hervor, die einen Zweifachverdampfer darstellen. Die Pumpen, die an sich nichts Neues bieten, sind weggelassen.

Der Saft tritt, von der Saftpumpe kommend, durch das Verteilungsrohr *a* in die Schlangen *b* des ersten Verdampfers *c* (s. Grundriß), der durch Rohr *d* oder *e* mit Frischdampf oder Abdampf beheizt wird.

Das Kondenswasser fließt zur Ausnutzung der Flüssigkeitswärme durch Rohr *f* nach dem zweiten Verdampfer *g*, gelöstes oder im Bedarfsfalle frisch abgelassen werden. Der Saft strömt durch das Züllangefäß *h* mit der Freifläche *g*, das Sammelgefäß *k* und Rohr *l* in das Verteilungsrohr *a*, der Schlangen *b*. Die Brüden entweichen durch den Abscheider *k* nach *i*. Das hierbei übergerinnene Saft fließt durch Rohr *j* nach dem Sammelgefäß *k* und mit dem andern Saft zusammen durch Rohr *a* nach dem zweiten Verdampfer. Hier wiederholt sich der Vorgang in gleicher Weise. Das Kondenswasser aus den Brüden wird durch Rohr *n* von der Kondenswasserpumpe, der saure Saft durch *o* von der Saftpumpe, und die Brüden nebst Kondensat. werden durch *p* von der Brüdenpumpe abgesaugt. Der Oberflächenkühler *q* kann auch durch einen mit der Brüdenpumpe verbundenen Einspritzkondensator ersetzt werden.

Die Schlangen, dieses bezeichneten Merks, aus des Vakuum-Verdampfers, sind eigentlich keine Schlangen, da man sonst die engen Rohre nicht menschenreinigen könnte. Es sind 3-4 m lange, 1-2 Zoll weite Siederohre, welche in zwei Rohrwände eingewalzt sind. Auf den Rohrböden sitzen Hauben mit abnehmbaren Deckeln, welche durch ein System von Rippen, die an den Rohrböden und den Haubendeckeln gut angebracht sind, mehrere Rohre miteinander verbinden, so daß der Saft, im Verdampfer hin- und herwandernd, trotz hoher Durchflußgeschwindigkeit hinreichend Zeit findet, die nötige Wärme aufzunehmen. Abb. 54 zeigt eine solche Haube mit dem Rippen-system. Es sind fünf verschiedene Röhrensysteme, welche fünf in sich zusammenhängende Saftwege bilden. Die Abbildung gibt die Austrittsseite wieder; in den Haubendeckeln sind für den Saftaustritt entsprechende Öffnungen ausgespart.

Endlich ist noch eine Apparatur gedacht, bei der die Anwendung von Unter- und Überdruck vereinigt ist. Bei der von Block stammenden Verdampferkonstruktion, die sich durch außerordentlich rapide Verdampfung auszeichnet, wird die Flüssigkeit mit einer Pumpe durch einen Vorwärmer imströmen in den Verdampfer gedrückt. Die Flüssigkeit muß ein federndes Überströmventil passieren und tritt in feinstverteilter Form in den Verdampfer aus. In diesem verdünnten Raume findet eine momentane Verdampfung statt. In der vorstehenden Abb. 55 ist *a* die Pumpe, welche durch das Saugrohr *b* die zu verdampfende Flüssigkeit ansaugt und durch den Vorwärmer *c* drückt. Die Flüssigkeit tritt dann aus und strömt durch das Überströmventil *d* und die Düse *e* in den Verdampfer *f*. Hier findet die Verdampfung augenblicklich statt. Etwas ausfließendes Saft bei der Konzentration von Salzlösungen kann im Trichter *g* aufgefangen oder durch andere Vorrichtungen abgeleitet werden.

**Abraumsalze** ist eine verbesserte Bezeichnung für Kalksalze & d.

**Abscheider** sind Apparate zum mechanischen Trennen flüssiger Teilchen aus Gasen und Dämpfen. Ihre Prinzip nach werden die Abscheider in Strömungs- und Zentrifugalkraft-Abscheider, von denen die ersten die meistenverbreiteten sind.



Abb. 54

**1 Abscheider für Gase.** Von größter Bedeutung sind die Teerabscheider, dazu bestimmt, aus Saugkohlens- oder Generatorgas die im Gas in Nebelform enthaltenen Teerteilchen abzuscheiden, um das zu Leucht-, Kraft- oder Heizzwecken bestimmte Gas so weit zu reinigen, daß die meist recht lange Rohrleitung, die Düsen, Brenner etc. von Verstopfungen bewahrt bleiben, und um zugleich den wertvollen Teer wiederzugewinnen. Bei Kraftgas dienen sie dazu, den Gasmotor vor Verschmutzen zu schützen. Der bekannteste Apparat dieser Art ist der Stoßglockenreiner bzw. der Teerscheider System **PELOUZE & AUDOUIN**, den Abb. 56 zeigt.

Das Gas tritt in den Unterteil des Apparates ein und strömt durch einen oder mehrere Rohrsäulen in den oberen Teil. Jeder Rohrsäule wird durch zwei bis vier konzentrisch angeordnete Öffnungen am gemeinsamen Blech abgeschlossen, die vertikal beweglich aufgehängt und unten durch zwei oder mehreren nach abschließende Gaswasser hydraulisch abgeschlossen sind. Sie sind so ange-

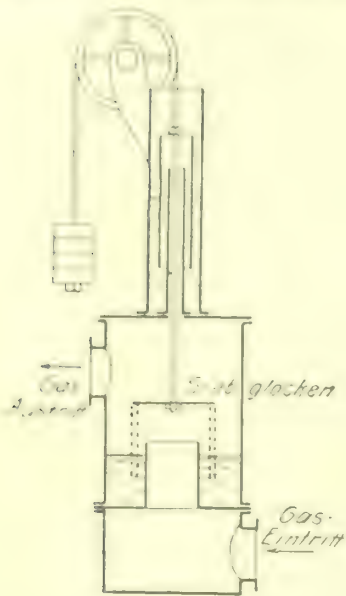
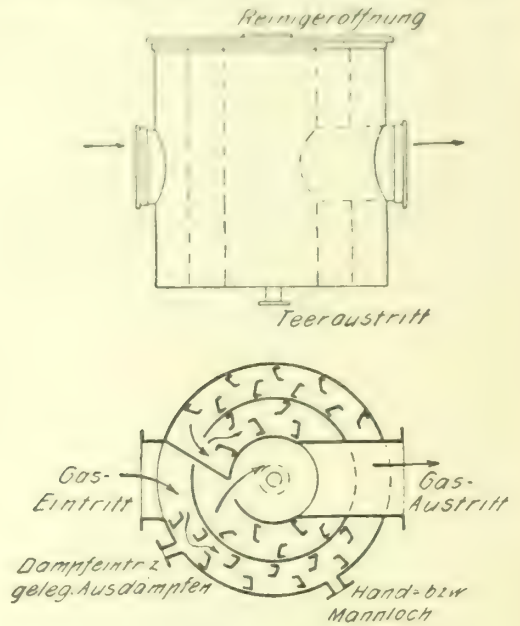


Abb. 56.

Teerabscheider, System **PELOUZE & AUDOUIN**Abb. 57. Teerabscheider, System **HEINE**.

bracht, daß die Schlitz des einen von den undurchbrochenen Stellen des darauf folgenden verdeckt werden, so daß das mit einer gewissen Geschwindigkeit durch die Öffnung des einen Bleches strömende Gas sich an der undurchbrochenen Fläche des in geringem Abstand folgenden Bleches stößt. Da in Gasfabriken, für welche dieser Apparat hauptsächlich in Frage kommt, die Gasproduktion je nach der Jahres- und Tageszeit sehr schwankt und zum sorgfältigen Abscheiden bei diesen Apparaten eine bestimmte Gasgeschwindigkeit bzw. Gasdruck herrschen muß, damit die Flüssigkeitsteilchen wirklich an die gegenüberliegende Wandung der gelochten Bleche geschleudert werden, müssen diese Glocken so aufgehängt werden, daß sich ihre Wirksamkeit der jeweiligen Gasproduktion bis zu einem gewissen Grade anpaßt. Aus diesem Grunde hängen die Glocken beweglich an einem Seile, wobei das eigene Gewicht durch eine entsprechende Belastung des freien Seilendes bis auf einen kleinen regulierbaren Betrag ausgeglichen ist. Dieser wird so gewählt, daß bei normalem Gasdruck die Glocke genügend weit aus der hydraulisch abschließenden Flüssigkeit gehoben wird. Steigt die Gasproduktion, so wird die Glocke weiter gehoben und ein größerer Querschnitt der durchlochten Bleche freigelegt; sinkt die Gaserzeugung, so fällt die Glocke. Der Druckunterschied des Gases vor und nach dem Passieren der Glocke beträgt etwa 80 mm W. S.

Nach diesem Prinzip existieren verschiedene Konstruktionen, so auch der Teerabscheider von **DRORY** der *Bamag*. Bei dickflüssigem Teer und Pech verstopfen sich jedoch die fein geschlitzten Glocken sehr schnell.

Während die genannten Teerabscheider reine Stoßkraftabscheider sind, sind die nach dem System **HEINE**, *D. R. P.* 230182 und *D. R. G. M.* 397036, 414115, 415674, 398984 der Firma **HEINE**, Düsseldorf, kombinierte Stoßkraft- und Zentrifugalabscheider.

Wie Abb 57 zeigt, wird das Gas durch einen schmalen in einem schiefen Winkel liegenden Rohr geleitet, wobei es gegen den durch den schiefen Teilaustritt wirkenden Druck seiner Schwerkraft durch die Gasdichtigkeit und das Trägheitsmoment seiner Bewegung hindurch das  $\gamma$  B bei Beschleunigung nach unten (s. auch S. 10 f.). Die Beschleunigung, die bei den geringen Durchflussgeschwindigkeiten meist festgestellt zu werden, die durch gewisse Erscheinungen an dem Wäpfer (nämlich durch das Sinken von der Temperatur des Gases, bzw. von der Bewegung des abgewinkelten Rohres abhängt). Die Form der Schale ist richtet sich im allgemeinen nach der Durchflussgeschwindigkeit. Vorrichtungen dieser in diesem Apparat sind nicht. Sollte es sich um besonders schwierigen Fall handeln, so ist sehr häufig bei Gasen, namentlich bei aus Flüssigkeiten gewonnenen, zu bemerken, wenn der Beschleunigungsdruck und der Apparat in dem Wäpfer gesetzt, so daß das Beschleunigungsdruck nur zu dem verbleibenden Wäpfer kommt, so Wäpfer zu lauter macht.

Diese Apparate dienen auch für besonders schwierige Abscheidungen flüssiger Teilchen aus den verschiedenen Gasen der chemischen Industrie.

Meistens handelt es sich hier um die Abscheidung großer Flüssigkeitstropfen, die von dem Gas aus infolge zu großer Geschwindigkeiten mechanisch mitgerissen werden, z. B. Wasser, welches das Gas aus dem Wäpfer mitführt. Wäpfer, mit dem das Kokasengas in den Destillationskolumnen behandelt wird etc. Es diese Teilchen sich verhältnismäßig leicht abscheiden lassen, und häufig einfache Apparate verwendbar. Vorhanden bedient man sich eines Apparates mit sehr tiefen Pfaffenwänden, gegen die das Gas stoßt (vgl. Abb 58, gemäß D. R. P. 210182 der Firma Heise, Düsseldorf).

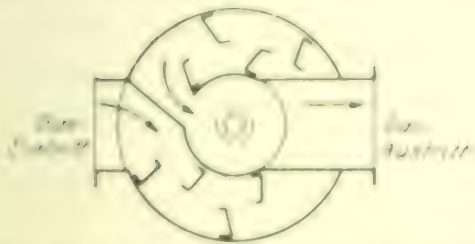


Abb. 58. Dampfabsetzer von E. Heise, Düsseldorf.

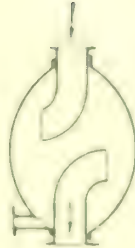


Abb. 59.

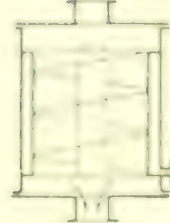


Abb. 60. Zentrifugalabscheider.

**2 Dampfwasserabscheider** sind Apparate, um den in den Rohrleitungen kondensierten Dampf auszuschneiden. Sie werden den Dampfmaschinen, mit Dampf zu heizenden Apparaten, Heizkörpern etc. dicht vorgeschaltet und sind in der Regel sehr einfacher Konstruktion. Es sind teils direkte Stoßkraftabscheider, Gefäße mit eingesenkter Profilfläche, oder die flüssigen Teilchen werden durch Richtungsänderung und Geschwindigkeitsverögerung zur Auscheidung gebracht, wie Abb 59 einen solchen Apparat zeigt.

**3 Dampftoler.** Diese dienen dazu, das von dem Dampf in der Dampfmaschine abgeführte Schmieröl auszuscheiden, entweder, um letzteres zu unternehmen, oder um bei Ölflächen oder Einspritzkondensation ein Kondensat zu erhalten, das zum Kesselspeisen oder für andere Zwecke wieder verwendbar ist, teils auch, um bei Heizanlagen, Apparaten etc. Verschmutzungen durch Ölanlagen zu vermeiden. Die einfachste Form dieser Toler ist ein Filter, ein Hölzchen, das mit einem Destillat gefüllt ist. Bei vertikalen Dampfmaschinen, die das horizontale gegenüber wesentlich weniger Schmieröl abgeben (Schiffsmaschinen), findet man auch an Stelle der Ölanlagen Kokosmatten. Diese beiden Ausführungsformen haben wenig Verbreitung gefunden.

Von größerer Wichtigkeit sind die Zentrifugalabscheider, wovon Abb 59 ein schematisches Schnittbild bringt. Hier durchströmt der Dampf, den Windungen einer Spirale folgend, den Apparat, wobei durch die Einwirkung der Zentrifugalkraft die flüssigen, das gasförmig abgeworfene Teilchen durch einen Fortschlender aus-

durch an die Wandungen der Apparates geschleudert und getrennt von dem Dampfstrom abgeleitet werden. Derartige Apparate werden mit geringen konstruktiven Abweichungen von verschiedenen Firmen hergestellt.

Man stellt auch mehrere derartige Zentrifugalkraftentöler in einem Apparat zusammen, indem man in einen Röhrenkessel in die Röhren, die der Dampf durchströmt, Spiralen einschraubt, so daß jedes Rohr zu einem Zentrifugalkraftentöler wird, z. B. *D. R. G. M. 219402*.

Während bei den vorerwähnten Apparaten der Dampf beim Passieren der Spirale in ruhende Bewegung versetzt wird, wodurch eine Zentrifugalkraft entsteht, wird von der Firma SCHEIBE & SÖHNE, Leipzig, ein Schleudertentöler hergestellt, bei dem der Dampf durch ein feststehendes Leibrad eintritt, dann ein Laufrad passiert und in Drehung versetzt, an dem eine Schleudertrommel mit Blechscheidewänden befestigt ist. Hierbei werden die flüssigen Teilchen gegen die Wände der Trommel geschleudert und ausgeschieden. Für gewisse Fälle wird das Laufrad von außen her durch Riemen oder elektromotorischen Antrieb in Rotation versetzt.

Von mannigfaltigster Form sind die Stoßkraftentöler. Das Prinzip ist hier, den Dampf auf zur Durchgangsrichtung geneigte Flächen aufrallen zu lassen (Ver-

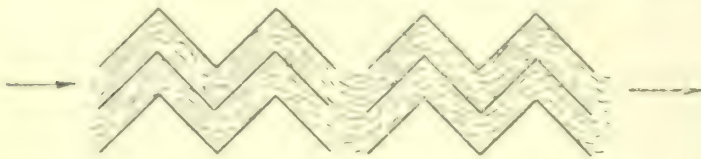


Abb. 61. Winkelflächenentöler.

meidung eines zentrischen Stoßes) und die abspritzende Flüssigkeit schnell, von dem Dampfe gesondert, abzuführen.

Ein Stoßkraftentöler, der wenig Verbreitung

gefunden hat und welcher von dem vorerwähnten Prinzip merklich abweicht, ist der Kettenentöler. In einem Gehäuse sind in vertikaler Richtung eine Menge Ketten aufgespannt, die beim Durchgang des Dampfes als Prallflächen dienen.

Von den Stoßkraftentölern nehmen die Winkelflächenentöler ein weites Feld ein. Winkelleisen werden in einer Vertikalebene, etwas geneigt, mit der offenen Seite dem Dampfe zugekehrt und zu mehreren Reihen in einem Behälter angebracht, wobei die Winkelleisen einer Reihe hinter die Spalten der vorhergehenden Reihe treten. Statt dieser Winkelleisen nimmt man auch U-Eisen. Zuweilen werden auch Winkelflächen aus Blech geformt, wobei zwei oder mehr Winkel zu einem Ganzen vereint, ineinandergestellt und zu einem Einbau zusammengefügt werden, wie Abb. 61 darstellt. Derartige Winkelflächen werden in den Apparaten horizontal wie vertikal einmontiert, manchmal auch abwechselnd horizontal und vertikal.

Bleche mit den verschiedensten Perforierungen und in den verschiedensten Formen, gegeneinander versetzt, bilden Entölereinsbauten. Der Dampf wird in eine Reihe von Strängen zerlegt und jeder Strang wird für sich entölt. In manchen Apparaten wird der Dampf zwangsweise einem häufigeren Richtungswechsel unterworfen. Die Mannigfaltigkeit dieser Konstruktionen ist sehr groß.

Von Wichtigkeit bei diesen vielfach sehr verschlungenen Formen ist, daß der Widerstand, den diese Apparate dem durchziehenden Dampfströme bieten, recht niedrig ist, da ein größerer Rückstau den Dampfverbrauch der Maschine ungünstig beeinflußt. Man rechnet im allgemeinen mit 100—200 mm W. S., doch kommen auch höhere Gegendrucke vor. Ferner darf sich der Apparat nicht durch Ölablagerungen verstopfen.

Die in Abb. 57 und 58 veranschaulichten Abscheider, die auch als Dampientöler ausgebildet werden, zeichnen sich durch den kaum meßbaren Widerstand, den sie



Sind im Lösungsmittel mehrere Gase vorhanden, dann löst sich nach dem Absorptionsgesetz von Dalton jedes Gas entsprechend seinem Teildruck so, als wenn die anderen Gase nicht vorhanden wären. Aus Luft vom Atmosphärendruck z. B. wird vom Wasser etwas viel Sauerstoff aufgenommen, als wenn reiner Sauerstoff von  $\frac{1}{5}$  *Atm* Druck gegeben wäre.

Um die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit zu bestimmen, bringt man eine bestimmte Menge der Flüssigkeit in ein mit Hahn verschließbares Glasgefäß, das mit einer Gasbürette in Verbindung steht, und schüttelt so lange, bis das Gasvolumen nicht mehr abnimmt. Als Maß der Löslichkeit nimmt man das von einem Volumen des Lösungsmittels aufgenommene Gasvolumen (red. auf 0° und 760 *mm* Druck), wenn der Teildruck des Gases 760 *mm* beträgt. Diese Absorptionskoeffizienten für eine Anzahl von Gasen und Wasser in der folgenden Tabelle gegeben, nzw. für 0°, 20°, 50° und 100°.

Absorptionskoeffizient einiger Gase für Wasser.

	0°	20°	50°	100°
Luft	0,029	0,019	0,013	0,011
Stickstoff	0,024	0,016	0,011	0,010
Sauerstoff	0,045	0,031	0,021	0,017
Wasserdampf	0,021	0,018	0,016	0,016
Chlor	4,61	2,26	1,20	0,00
Bohndampf	60,5	21,3	6,5	—
Radiumemanation	0,51	0,23	0,15	—
Ammoniak	1305	715,4	—	—
Schwefelwasserstoff	0,074	0,047	0,032	0,026
Stickoxydul	—	0,63	—	—
Kohlendioxyd	0,035	0,023	0,016	0,014
Kohlendioxyd	1,71	0,88	0,44	—
Schwefeldioxyd	79,8	39,4	—	—
Methan	0,056	0,033	0,021	0,017
Ethan	0,099	0,047	0,025	0,017
Athylen	0,23	0,12	—	—
Acetylen	1,73	1,03	—	—
Schwefelwasserstoff	4,62	2,55	1,38	0,80
Chlorwasserstoff	507	442,0	362,0	—

Zusatz von Salzen vermindert meist die Löslichkeit von Gasen im Wasser. Umgekehrt wird durch einen solchen Zusatz die Löslichkeit vermehrt, wenn das Gas durch ihn chemisch gebunden wird, z. B. Kohlensäure durch Natriumcarbonat unter Bicarbonatbildung. Wie verwickelt aber auch in andern Fällen, wo solche chemische Wirkung ausgeschlossen erscheint, die Sachlage sein kann, möge folgende kleine Tabelle zeigen:

Absorptionskoeffizient von Kohlendioxyd in wässrigen Lösungen bei 25°.

	Konzentration (Grammaquivalente in 1 l.)				
	0	0,5	1	2	3
<i>KCl</i>	0,76	0,70	0,64	—	—
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	—	0,73	0,71	0,67	0,64
<i>HNO<sub>3</sub></i>	—	0,77	0,78	0,80	—
<i>HCl</i>	—	0,74	0,73	0,73	—

Durch Chlorkalium wird aber die Löslichkeit der Kohlensäure vermindert, u. zw. um so mehr, je höher der Salzgehalt der Lösung ist. Ähnlich aber verhält sich Schwefelsäure, während umgekehrt in wässriger Salzwassersäure das Gas löslicher ist als in reinem Wasser, u. zw. um so löslicher, je konzentrierter die Säure ist. In Salzwassersäure löst sich etwas weniger  $\text{CO}_2$  als in Wasser, der Gehalt der Salzwassersäure scheint den Absorptionskoeffizienten kaum zu beeinflussen.

Übermäßige Gaslösungen, die mehr Gas enthalten, als oft herrschenden Bedingungen von Druck und Temperatur entspricht, lassen sich leicht herstellen, da man bei tieferer Temperatur oder höherem Druck gesättigte Lösung herstellen oder unter geringeren Drücken ihnen nacheinander veränderten Verhältnissen an gelöstem Gas nur zum Teile nach, größtenteils aber nur langsam an ihren Übersättigung abgibt. Bringt man einen Flüssigkeits, einen Dampf oder einen festen Körper mit der Luft in eine solche übersättigte Lösung, so entwickeln sich in der Flüssigkeit, indem die dem eingeführten Körper anhaltende Luftschicht die Bildung der Gasbläschen erleichtert. Besonders  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Luft, rauche, auf Säuren und auf Fett sowie auch in unsichtbar dünner Schicht bedeckte Körper, mit dem Verschwinden der anfallenden Luft werden sie unversehrt. Verschlüsselt man eine übersättigte Gaslösung, so entwickeln sich nach große Mengen von Gas.

Völlig austreten kann man absorbieren Gas, indem man die Lösung in ein Vakuum bringt oder indem man ein fremdes Gas genügend lange Zeit durch die Lösung leitet oder indem man die Lösung kocht, wobei die aus entweichenden Dampfblasen das Gas mitnehmen, so weit es nicht schon beim Erhitzen entwichen ist. Flüssigkeiten völlig zu entgasen und dann wieder zu halten, ist gar nicht so einfach, da sie beständig Gas wieder aufnehmen, wo sie nur Gelegenheit dazu finden.

## 2. Absorption von Gasen durch feste Körper.

Feste Körper ohne merkliche Poren absorbieren im allgemeinen keine in Betracht kommenden Gas Mengen. In manchen Fällen ist aber das Absorptionsvermögen recht merklich, u. z. von Kautschuk für Kohlensäure, deshalb sind Kautschukschläuche für Kohlensäure auch durchlässig, indem das auf der einen Seite aufgenommene Gas auf der andern Seite der Wandung wieder abgegeben wird. Bei sehr hohen Temperaturen sind die meisten Stoffe nicht mehr völlig gasdicht, zumal gegen den leuchtend diffundierenden Wasserstoff.

Durch einen dünnen Eisen- oder Nickelblech wandert Wasserstoff nach den Messungen von Sieverts schon bei 180° merklich hindurch. Kupfer läßt von 640° meßbare Wasserstoffmengen diffundieren, Palladium schon bei 140°. Mit steigender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit zu, bei hohen Temperaturen dringt der Wasserstoff in Metalle, namentlich in Platinum und Nickel, so schnell wie in ein Vakuum ein.

Für einige Gase und eine Reihe von Metallen hat Sieverts (*Z. Physik. Chem.* 16, 706 [1910]) die Löslichkeit in einem gewissen Temperaturbereich gemessen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse hat er in der untenstehenden Kurventafel (Abb. 65) übersichtlich zusammengestellt.

Auf der vertikalen Achse sind die Temperaturen, auf der horizontalen Achse die Milligramme gelösten Gases aufgetragen, u. zw. beim Wasserstoff bezogen auf 100 g Metall, bei  $\text{SO}_2$  bezogen auf 0,1 g Kupfer, bei Sauerstoff bezogen auf 1 g Silber.

In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit des Gases in allen Metallen mit der Temperatur fast geradlinig zu. Beim Sauerstoff sind außer sich die Löslichkeitsverhältnisse, u. zw. nimmt die Löslichkeit des Gases in allen Metallen mit der Temperatur fast geradlinig zu.

als die festen Metalle. Am größten ist dieser Unterschied bei Kupfer und Schwefeldioxyd, am die Löslichkeit von Stahl hoch eingezeichnet, am kleinsten bei Kupfer und Wasserstoff.

Abweichend verhalten sich Silber gegen Sauerstoff und Palladium gegen Wasserstoff. Im flüssigen Silber sinkt mit steigender Temperatur weniger Sauerstoff. Das Palladium bildet die Löslichkeitskurve des Wasserstoffes von 100 bis etwa 200° ganz steil ab, nähert sich dann der Abszisse an und verläuft von 650° bis zum Schmelzpunkt 1540° fast wagrecht, dann stürzt sie ab, denn das flüssige Palladium absorbiert weniger Wasserstoff.

Was den Einfluß des Gasdruckes auf die Löslichkeit in Metallen anbelangt, so fand SILVER, als er den Druck zwischen  $1\frac{1}{2}$  *Atm.* und wenigen Millimeter Quecksilber änderte, die absorbierte Gasmenge sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Drucke proportional; diese Beziehung galt auch für die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in flüssigem Kupfer.

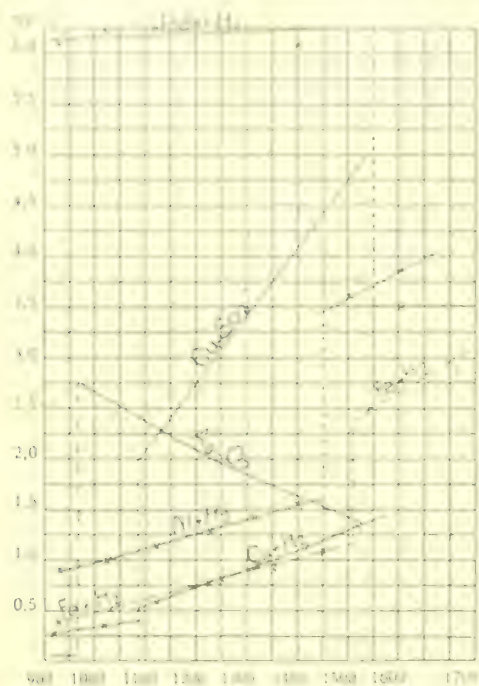


Abb. 63.

Substanz stetig ab. Allerdings stellt sich bei Druckänderung das neue Gleichgewicht oft so langsam ein, daß ein wegen der trägen Diffusion vorübergehend konstant erscheinender Druckwert leicht eine chemische Verbindung vortäuschen kann.

Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Gas absorbiert wird, hängt unter sonst gleichen Umständen vor allem von der Oberfläche der absorbierenden Substanz ab. Je größer die Gesamtoberfläche, je feiner verteilt die Substanz ist, um so schneller und vollständiger wird das Gas aufgenommen.

K. Arndt.

#### Absorptionsapparate s. Kondensationsapparate.

**Abwasser.** Man versteht darunter flüssige Abgänge aus Wohnhäusern, Stallungen, Fabriken und sonstigen Betriebsstätten, soweit sie direkt oder indirekt als Ergebnis menschlicher Tätigkeit mit gewissen Stoffen versetzt sind, durch welche sie den Charakter eines natürlichen Wassers verloren haben. Soweit das, wie bei Wassern, die zur Krafterzeugung, zum Kühlen, zum Bewässern u. a. m. benutzt werden, nicht der Fall ist, spricht man nicht von Abwasser. Man kann nach ihrem Ursprunge 4 Gruppen von Abwassern unterscheiden, nämlich

1. städtische Abwässer im weiteren Sinne, zu welchen auch die Abwässer aus einzelnen Häusern und Anstalten (Krankenhäusern, Vernehmungen u. s. w.) zu zählen sind.

2. Abwasser aus Fabriken (chemische und landwirtschaftliche Industrie).

3. Abwasser der häuslichen Gewerbe und der mechanischen Industrie.

4. Abwasser der Montanindustrie.

Nach ihren Eigenschaften lassen sich die Abwässer wenigstens in drei Gruppen einteilen. Es entfallen 1. u. 2. auf Fabriken und chemischen Gewerbe Abwässer, welche nach ihrer Zusammensetzung und Abwasserführung, teilweise auch nach ihren bakteriologischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit städtischen Abwässern haben, während andererseits verschiedene Sorten von Fabrikabwässern in ihrer Eigenschaften Art voneinander abweichen, daß sie gewissermaßen als isolierter Gruppe faßt. Dazu kommt, daß die an erster Stelle genannten Gruppen, die städtischen Abwässer, meist oft Abwässer der zweiten und dritten, vermengt sind, welche der vierten Gruppe hingehört. Aus Zweckmäßigkeitsgründen teilt man jedoch die Abwässer besser nur in solche, welche ihren Charakter als Abwasser lediglich ihrem Gehalt an organischen, mehr oder weniger löslichen Stoffen verdanken, und in solche, welche gekennzeichnet werden durch einen gewissen Gehalt an anorganischen Stoffen (Salzen, Säuren, Basen). Die erste Gruppe ist insbesondere mit Rücksicht auf den Grad ihrer Schädlichkeit wieder zu teilen in Abwasser, die noch ihrem Ursprunge als Infektionsverdächtige, d. h. als Träger pathogener Keime angesehen werden können, und in solche, bei denen man normalerweise mit der Abwesenheit solcher Keime nicht zu rechnen braucht. In diesem Sinne sollen die Abwässer nachfolgend getrennt behandelt werden. Es können hier allerdings nur die allerwichtigsten Angaben, soweit sie zum Verständnis unbedingt erforderlich sind, Platz finden. Nach Möglichkeit wird dafür auf die Literatur verwiesen werden. Wir verfügen aus 1909 in der Fachzeitschrift *W. Abw.* über ein ausgezeichnetes referierendes Organ. Ich werde deshalb neben anderen Literaturangaben für gewisse industrielle Abwässer sämtliche Stellen in den Bänden I bis II dieser Zeitschrift zugeben, in welchen irgendwie Wichtiges über das betreffende Abwasser berichtet wird. Bei solchen Abwässern aus Fabrikbetrieben muß davon gewarnt werden, daß die in der Literatur vom ersten Rathe an das andere herangeschleppten Analysen aus früheren Jahren irgendwelche Rücksicht zu nehmen. Die Fabrikationsmethoden ändern sich und mit ihnen auch die Abwässer nach Art und Zusammensetzung. In der Fachliteratur kann man ständigen Umsturz werden beobachten, so die Analysen, die nur noch geringen Wert haben, sich fortsetzen.

### *Infektionsverdächtige Abwässer mit auflöslichen organischen Stoffen.*

#### *Städtische Abwässer.*

Sie bilden die wichtigste Gruppe der infektionsverdächtigen Abwässer. Zwar wissen wir je nach der Art ihrer Entstehung und der gleich noch zu besprechenden Faktoren, die an ihrer Bildung beteiligt sind, in ihrer Zusammensetzung ganz außerordentlich verschieden. Sie besitzen aber unter allen Umständen stets zwei, im wesentlichen charakteristische Eigenschaften, denen gegenüber alle sonstige Unterschiede, die sie in den verschiedenen Städten oder in derselben Stadt zu verschiedenen Jahreszeiten oder Tageszeiten aufweisen, zurückzutreten. Es sind das die im höchsten Grade Gehalt an auflöslichen organischen Stoffen und die Möglichkeit, in Wahrscheinlichkeit einen gewissen Gehalt an pathogenen Keimen. Bei vollständig durch-

geklärter Kanalisation nach dem Schwemmsystem setzen sich die Abwässer in der Hauptsache zusammen aus:

1. den menschlichen Fäkalien und sonstigen Abgängen der Wanklosetts und Bedürfnisanstalten,
2. den Haus- und Küchenwässern,
3. den Fabrik-, Gewerbe- und Badewässern,
4. dem Regen- und Straßenwasser.

Eine allerdings verhältnismäßig geringe Zahl von Städten ist nach einem der vög. Trennsysteme kanalisiert, bei welchen nur die unter 1, 2 und 3 oder auch die unter 2, 3 und 4 aufgezählten Abfallwässer gemeinsam abgeleitet werden. Handelt es sich dabei um die unter 1 bis 3 aufgezählten Abfallwässer, so leitet man die Regenwässer entweder in besonderen Kanälen ab oder man läßt sie oberirdisch ablaufen. Vereinzelt hat man auch ganze Ortschaften und Städte (z. B. Amsterdam) nur für die Ableitung der menschlichen Fäkalien kanalisiert. Die Fortbewegung der dann nicht immer dünnflüssigen Massen erfolgt entweder mittels Saugkraft (LUNDS Doppelröhrensystem) oder durch Druckluft. Von dieser Art der Kanalisation ist man aber in den letzten Jahren wieder ganz abgekommen, so daß man nur zu unterscheiden hat zwischen Trenn- und Schwemmsystem. Qualitativ ist zwischen den bei diesen Systemen abfallenden Abwässern kein Unterschied zu machen, da für sie alle die beiden oben erwähnten kennzeichnenden Gesichtspunkte zutreffen. Sie unterscheiden sich nur quantitativ in oft allerdings sehr beträchtlichem Grade voneinander.

Den wichtigsten Bestandteil der in schwemmkanalisierten Städten abfallenden Abwässer bilden die Fäkalien. Menge und Zusammensetzung derselben sind je nach Alter, Geschlecht und Lebensweise der Bewohner großen Schwankungen unterworfen. Immerhin lassen sich für Städte mit gemischter Bevölkerung annähernd zutreffende Mittelwerte dafür aufstellen.<sup>1</sup> Für deutsche Verhältnisse darf man im Mittel mit 480,5 kg Fäkalien, bestehend aus 48,5 kg Kot und aus 438 kg Harn für Jahr und Person rechnen, in welchen man folgende mittlere Mengen an den für die Beurteilung vornehmlich in Betracht kommenden Stoffen findet:

	Kot %	Harn %	Fäkalien %
Wasser . . . . .	77,20	95,50	93,70
Trockengehalt . . . . .	22,80	4,50	6,30
Organische Substanz . . . . .	19,60	3,30	4,90
Stickstoff . . . . .	1,30	0,80	0,85
Mineralstoffe . . . . .	3,20	1,20	1,40
Phosphorsäure . . . . .	1,16	0,16	0,26
Kali . . . . .	0,40	0,19	0,21
Kalk . . . . .	0,62	0,02	0,08
Chlor . . . . .	0,04	0,50	0,40

Die Menge der tierischen Exkremente, welche in schwemmkanalisierten Städten mit abgeleitet werden, ist gegenüber den menschlichen so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Haus- und Küchenabwässer können ihrer Zusammensetzung nach durch folgende, auf Veranlassung von C. WEIGELT<sup>2</sup> gesammelte und untersuchte Proben gekennzeichnet werden:

<sup>1</sup> Näheres darüber sowie über die nachfolgenden Zahlen vgl. J. H. VOGEL, Die Verwertung der städtischen Abfallstoffe. Berlin 1896, S. 7—18.

<sup>2</sup> Vorschriften über die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900.

	Häuser abfließen		Straßenwasser abfließen				
	l/min Haus	l/min Haus	l/min Haus	l/min Haus	l/min Haus	l/min Haus	Pro
Küchenwasser Küche- und Badwasser vom Hauswasser	1,264	1,077	1,064	1,077	4,411	1,044	0,077
Anfrierwasser vom Schuttarmut	1,242	1,077	8,270	1,010	0,070	1,064	0,74
Wasser aus dem Wasserwerk	0,118	0,080	0,077	0,077	0,077	1,064	-
Wasser aus dem Wasserwerk	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,118

Nicht nur die Beschaffenheit, sondern auch der Menge der Haus- und Straßenabwässer ist ebenso wie diejenige der Straßenwasser großen Schwankungen unterworfen. Außer durch die Lebensgewohnheiten der Bevölkerung werden dieselben zumeist bedingt durch die Art der Entwässerung und der Konstruktion der Häuser. Bequeme Badeeinrichtungen können z. B. die Menge der Hausabwässer um ein bedeutendes vermehren. Je größer die Stadt und dichter ist, je größer die Bevölkerungsdichte ist, um so größer wird, auf den Kopf der Bevölkerung gerechnet, der Wasserverbrauch sein. Während dieser jetzt fast überall die Höhe von mindestens 80 l täglich für den Kopf der Bevölkerung beträgt, steigt er in manchen Städten auf 200 l und mehr. Immerhin beträgt die gesamte aus den Häusern kommende Abwassermenge sogar in den Stunden größten Verbrauchs nicht mehr als etwa 2–3% der bei vollständiger Schwemmkanalisation im Jahresmittel in die Kanäle aufzunehmenden Regenwassermengen. Daraus folgt, daß an und für sich die Querschnittsgröße der Kanäle durch die aus den Häusern kommende Abwassermenge kaum beeinflusst wird, sondern daß hierfür ausschließlich die Regenwassermenge maßgebend ist. Wenn diese Tatsache allerdings, wie dies nicht selten geschieht, zu der Schlussfolgerung benutzt wird, daß es auf die Baukosten der für die Ableitung des Regenwassers erbauten und genügend weit bemessenen Kanäle ohne jeden Einfluß sei, ob dieselben die innerhalb des Hauses abfallenden Abwässer mit aufnehmen oder nicht, so muß dem widersprochen werden. Die Miteinleitung der letzteren bedingt eine so große Rücksichtnahme auf die Ableitung des Kanalabfalls, daß dadurch die Kosten der Kanalisation im höchsten Grade beeinflusst werden können. Kanäle, welche nur für die Ableitung des Regenwassers bestimmt sind, können billig in der Weise gebaut werden, daß statt eines zusammenhängenden Kanalsystems eine möglichst große Anzahl von selbständigen, teilweise sehr stark eingestrichenen Kanälen auf dem kürzesten Wege auch im Innern der Stadt schon einem Wasserlaufe zugeführt werden. Dies wird selbst dann erlaubt sein, wenn letzterer an denkbar größerer Wasserarmut leidet, vorausgesetzt, daß sein Bett groß genug ist, die gesamten Regenwassermengen aufnehmen. So sehr man die Ansicht, daß die Haus- und Küchenabwässer mit dem gleichen Recht als Träger von Krankheitserregern angesehen werden müssen wie die menschlichen Exkrete, als zutreffend anerkennt, so wenig wird man die von einigen Freunden des Schwemmsystems verschiedentlich ausgesprochene Ansicht billigen können, daß die Straßenwasser häufig unreiner als die Brauchwasser und daher ebenso bedenklich seien. Daraus können auch zahlreiche Analysen, welche zeigen, daß manche Straßenwasser einen größeren Gehalt an organischen Substanz und nicht Bakterien enthalten, als gewöhnlich in Brauchwasser gefunden werden, nicht ändern. Die Frage, ob die Abwässer einer Stadt nach recht oder weniger gründlicher Reinigung in einen Fluß

gelendet werden dürfen oder nicht, wird in vielen Fällen davon abhängen, ob sie Krankheitskeime in solcher Menge enthalten oder enthalten können, daß durch ihre Einleitung in den Fluß die Gefahr der Übertragung auf Menschen naheliegt. Während dies bei den Exakten sowie bei Haus- und Küchenabwässern anerkanntermaßen von Zeit zu Zeit tatsächlich zutrifft und jeden Augenblick zutreffen kann, hat man dies bei den Straßenwässern kaum zu befürchten. Selbst zugegeben, daß z. B. durch den Lungenauswurf eines Schwindsüchtigen oder auf andere Weise gelegentlich Tuberkelbazillen oder vereinzelte andere Krankheitskeime auf die Straße und damit in die Straßenwasser gelangen, so dürfte damit noch nicht ihre Gemeenschädlichkeit bewiesen sein.

Die Natur lehrt uns überall, daß im Kampfe ums Dasein der Schwächere dem Stärkeren unterliegt. In gleicher Weise werden auch vereinzelte Krankheitskeime den Milliarden Mikroorganismen anderer Art, welche sie im Straßenschmutz und später im Flußlaufe antreffen, in der Regel bald erliegen sein (S. 64). Wenn aber das Straßenwasser als Träger von Krankheitskeimen nicht betrachtet werden kann, welcher Grund liegt dann vor, dasselbe unter geeigneten Voraussetzungen nicht auf dem kürzesten und billigsten Wege dem nächsten Flußlaufe zuzuführen, anstatt es unter Aufwand von Millionen für Bau und Instandhaltung von Kanälen mit riesenhafter Weite nach einem einzigen Punkte außerhalb der Stadt zu leiten? Etwa der Umstand, daß das Straßenwasser sich dem Auge oft als eine dunkelgefärbte Brühe darbietet oder weil die chemische und bakteriologische Untersuchung eine gewisse Menge „organischer Substanz“ und recht viele Bakterien ergeben hat? Doch wohl sicherlich nicht aus diesen Gründen! Wenn man den im Flußwasser vorhandenen ungezählten Bakterien noch einige neue Millionen mit dem Straßenwasser zuführt, so ist dies eben so unbedenklich, als wenn die im Flußwasser vorhandene „organische Substanz“ noch durch diejenige des Straßenschlammes vermehrt wird, oder wenn durch letzteren noch etwas Erde und Sand zu dem an den Ufern oder auf dem Grunde des Flusses schon ruhenden hinzugespült wird. Ganz anders liegt die Sache bei den innerhalb der Häuser entstehenden Abwässern. Durch Krankheiten in einzelnen Häusern oder in der ganzen Stadt können die Brauchwässer zumal bei mangelhaft durchgeführter Desinfektion am Krankenbett derartig mit Ansteckungskeimen überladen sein, daß ihre Einleitung in ein öffentliches Gewässer in der Tat gefährlich werden kann.

Über Menge und Art von Fabrikabwässern in Städten wird sich stets nur von Fall zu Fall ein Urteil abgeben lassen. Sie wechseln je nach Art und Anzahl der Fabriken. Abwasser aus chemischen Fabriken enthalten häufig giftige Säuren und mineralische Gifte. In anderen Fabrikwässern sind häufig beträchtliche Mengen freien Chlors enthalten, wieder andere sind reich an stickstoffhaltigen oder anderen organischen Stoffen. In der Regel vermögen die Fabrikabwässer den Charakter der städtischen Abwässer nicht zu ändern. Nur in ausgesprochenen Industriegegenden wird man auf sie Rücksicht zu nehmen haben, auch wird mit Ausnahme ganz seltener Fälle vom technischen Standpunkte gegen ihre Einleitung in das Kanalnetz nichts einzuwenden sein, sofern vorgeschrieben wird, daß ihr Gehalt an ungelösten Stoffen 0,4 g in 1 l nicht übersteigt, daß sie keinerlei Bestandteile (z. B. freie Mineralsäuren) enthalten, welche auf die Kanalwandungen schädlich einwirken können, und daß ihre Ableitung möglichst gleichmäßig über die 24 Stunden des Tages verteilt wird. Grundsätzlich auszuschließen sind nur solche Fabrikwässer, welche ausfällend auf die städtischen Abwässer einwirken können, wie das z. B. die Abwässer mit nennenswerten Mengen von Metallsalzen, ferner solche aus

Sodaabriken in Folge ihres Gehaltes an Chlorcalcium und aus Chlorcalciumfabriken in Folge ihres Gehaltes an Chlormagnesium (s. S. 48, 54).

Die Badewasser können gelegentlich, wie in Wiesbaden, den Gehalt an Chlorcalcium in den Abwässern erhöhen.

Im allgemeinen sind die Abwässer in Städten mit voller Schloßkanalisation etwas verdünnter als diejenigen, welche bei Benützung eines Trennsystems abfließen. Immerhin sind die Unterschiede nicht so groß, wie man früher vielfach annahm. Dagegen sind die Tagesschwankungen in denselben Stadt durchweg recht bedeutend. Bei Berliner Abwasser läßt sich den Grad dieser Schwankungen durch Festimmung des Gehaltes an Stickstoffgehalt zu ermitteln gesucht. Ich fand, daß gegen Mittag durch die in der frühen mittäglichen menschlichen Exkretion die Schlammmenge zunimmt, während sie nachmittags infolge des Zutusses größerer Mengen von Haus- und Küchenwasser wieder geringer wird.

Im Durchschnitt wurden im  $l$  gefunden:

9–12 Uhr vormittags	63 mg Gesamtstickstoff
10–11 „ „	108 „ „
3 „ „ nachmittags	74 „ „

Alle diese Angaben über die Schwankungen in der Art, Menge und Zusammensetzung des städtischen Abwässers zeigen, daß es nicht möglich ist, irgendwelche Mittelzahlen über ihre Zusammensetzung zu geben. Man wird vielmehr unter Berücksichtigung der vorstehend gegebenen Gesichtspunkte für den Einzelfall stets Untersuchungen des betreffenden Abwässers vornehmen müssen. Lediglich, um einen ungefähren Anhaltspunkt zu geben, seien hier bezüglich der wichtigsten Stoffe folgende Angaben gemacht.

Die Menge der aufgelösten Stoffe schwankt zwischen 0,08 und 1,5  $g$  in 1  $l$ . Im Durchschnitt darf man mit 0,4 bis 0,7  $g$  rechnen, von denen etwa 55 bis 75 % organischer Art sind. Nach PROHMANN sollen im Durchschnitt auf 1 Einwohner jährlich 20,6  $kg$  unlösliche Rückstände entfallen, von denen 17  $kg$  organischer Art sind, darunter 2,5 bis 3  $kg$  Fett. Von anderer Seite werden wesentlich größere Festmengen angegeben. SCHREIBER fand z. B. in trockenem Schlamm aus Berliner Abwasser 13,8 % Fett. Er berechnet auf Kopf und Jahr 6,77  $kg$  Fett im Abwasser (S. 61).

Die Schwankungen an gelösten Stoffen im städtischen Abwasser werden durch folgende Zusammenfassung gekennzeichnet.

Die Gesamtmenge der gelösten Stoffe schwankt zwischen 0,3 und 2,0  $g$  und mehr im  $l$ , von denen etwa 30 bis 45 % organischer Art (Glühverlust) sind.

Er schwankt der Gehalt an

Stickstoff	zwischen 0,04 und 0,30 $g$ im $l$
Phosphorsäure	0,01 „ 0,07 „ „
Kali	0,03 „ 0,30 „ „
Chlor	0,07 „ 0,80 „ „
Kalk	0,05 „ 0,50 „ „
Magnesia	0,02 „ 0,06 „ „
Schwefelsäure	0,04 „ 0,30 „ „

Die Menge der drei letzten Stoffe wird wesentlich bedingt durch den Gehalt des Verdünnungswassers daran.

Zur Oxydation von je 1  $l$  des nach Möglichkeit von den unlöslichen Stoffen befreiten Abwässers braucht man zwischen 50 und 500 mg Kaliumpermanganat.

Selbstredend wird man in extremen Fällen Werte finden können, welche nach oben oder unten von den angegebenen noch abweichen.

#### Abwasser von Schlachthöfen.

In Schlachthöfen, welche über reichliche Mengen Frischwasser verfügen, pflegt man in unserer Zeit den größten Teil aller Abfälle fortzuspülen. Auf diesem Wege entsteht ein Abwasser (W. Abw. I, 232; III, 90; V, 5, 450; VI, 230), das sich insofern in der Qualität kaum von städtischen Abwassern unterscheidet, als es ebenfalls gekennzeichnet wird durch einen nie fehlenden Gehalt an organischen faulnisbildenden Stoffen und durch seine Infektionsverdächtigkeit. Es setzt sich in der Hauptsache zusammen aus Blut und dem Inhalt von Magen, Darm und Blase. Dazu kommen dann noch die verschiedenartigsten mehr oder weniger festen Abfälle von den Tierkörpern, kleine Stücke von Fleisch, Fett und Knochen, soweit sie der Verwertung entgehen, ferner Wollschmutz, Spülwasser u. a. m. Die Konzentration variiert sich natürlich nach dem Wasserverbrauch, der erheblich größeren Schwankungen ausgesetzt ist, als z. B. derjenige bei Benutzung von Wasserklosetts. Zur Kennzeichnung der großen Schwankungen in der Konzentration sei hier angegeben, daß nach Analysen von KOKIO<sup>1</sup> bzw. K. B. LEHMANN<sup>2</sup> die Menge der ungelösten Stoffe zwischen 1,0 und 6,5 g im l schwankt. Die ungelösten Stoffe pflegen mehr organische Substanz zu enthalten als diejenigen in den städtischen Abwassern. Man kann rechnen, daß 75 bis 85 % derselben aus organischer Substanz bestehen. Die Menge der gelösten Stoffe ist ebenfalls durchweg erheblich höher als in den städtischen Abwassern. Sie schwankt zwischen 1,5 und 3,5 g im l, von denen etwa 50 bis 60 % organischer Art sind (Glühverlust). Es schwankt der Gehalt an

Stickstoff . . . . .	zwischen 0,05 und 0,50 g im l
Phosphorsäure . . . . .	0,03 " 0,20 " " "
Kali . . . . .	0,10 " 0,20 " " "
Chlor . . . . .	0,07 " 0,20 " " "

Zur Oxydation von je 1 l des nach Möglichkeit von den ungelösten Stoffen befreiten Abwassers gebrauchte ich bei einer Reihe von Untersuchungen zwischen 200 und 2400 mg Kaliumpermanganat.

#### Abwasser aus Anstalten zur Vernichtung von Tierkadavern.

Die Abwasser, welche sich in den alten Abdeckereien ergeben, sind im wesentlichen in der Qualität denjenigen in Schlachthöfen gleich, nur sind sie in der Regel erheblich konzentrierter, weil diese Abdeckereien meist außerhalb der Städte liegen und keinen Anschluß an Wasserleitung und Kanalisation haben. Dafür ist ihre Menge aber auch nur eine geringe. In den modernen Anstalten zur Vernichtung von Tierkadavern ergeben sich dagegen größere Abwassermengen, die zwar auch gekennzeichnet werden durch ihren Gehalt an organischen fäulnisfähigen Stoffen, die aber bei wirklich rationellem Betriebe und sorgsamem Arbeiten nicht mehr ohne weiteres als infektionsverdächtig angesehen werden können. Wenn ihre Besprechung trotzdem an dieser Stelle erfolgt, so geschieht es, weil in einer Reihe von Betrieben jene Voraussetzungen nicht im vollen Umfange gegeben sind. Man wird deshalb stets von Fall zu Fall auf Grund sorgsamer Ermittlungen an Ort und Stelle festzustellen haben, ob und in welchem Umfange diese Abwasser als infek-

<sup>1</sup> Die Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1899, 2. Aufl., Bd. II, S. 183.

<sup>2</sup> Die Verunreinigung der Saale bei und in der Stadt Hof. Hof 1895, S. 162.

nionsverdächtig anzusehen sind. Das gilt besonders auch für die Spülwasser mancher Geräte und dreyengigen Räume, in welchen die Kadaver aufbewahrt oder durch die sie vor der Verwertung befördert werden. Infektionsverdächtig werden diese Spülwasser stets dann sein, wenn die Kadaver erst nach vorausgegangener Zerlegung in die Fleischmaschinen Apparate eingebracht werden können oder wenn vor der Verarbeitung eine Enthäutung erfolgt. Außer diesem Spülwasser ergeben sich bei der Verarbeitung nur sterile Flüssigkeiten. Es sind das die Leimbrühen, der kondensierte Wasserdampf aus den Tierkörpern, die Leimkondenswasser und Eiß Leimerei und die Leimbrühen werden meist vollständig verwertet. Wo die Leimbrühen nicht mit dem Tierkörpermehl als Füllmittel oder zu Leim oder auch zu Fäulung verarbeitet werden, erhöhen sie den Gehalt des Abwassers an leicht fäulnisfähigen organischen Stoffen in sehr hohem Grade. Das kondensierte Wasser aus den Kadavern und die beim Eindicken des Leims entstehenden Kondenswasser riechen widerlich. Sie enthalten erhebliche Mengen flüchtiger, leicht fäulnisfähiger organischer Stoffe. Das Leimkondenswasser enthält meist auch erhebliche Mengen ungelöster Stoffe, die infolge unvermeidlichen Schäumens mitgerissen werden. Der starke und widerliche Geruch dieser Kondensate hat schon wiederholt dort zu erheblichen Genußbelästigungen geführt, wo man glaubte, diese Abwasser ohne weiteres dem städtischen Kanalsystem zuleiten zu können. Nach TITTELBAUGH<sup>1</sup> sei hier über die Beschaffenheit eines Abwassers (Eindicklaufs) aus der Kadaververnichtungsanstalt in Kiel angegeben, daß es von braunschwarzer Farbe, stark trübe und von widerlichem Geruch war. Es enthielt in 1 l 0,444 g ungelöste Stoffe, von denen 0,444 g organischer Art (verbrennlich) waren. In 1 l des filtrierten Abwassers wurden 15,397 g gelöste Stoffe gefunden, davon 14,490 g organischer Art. Der Gehalt an Stickstoff in 1 l betrug nicht weniger als rund 2,1 g organischer und 0,06 g Ammoniakstickstoff.

#### Abwasser aus Gerbereien (Lederfabriken).

Beim Gerben der Häute entstehen sowohl während der Vorbereitung der Häute als auch beim eigentlichen Gerbevorgang Abwasser (W. Abw. 2, 347, 3, 27, 28, 90, 100, 360) mit teilweise sehr hohem Gehalt an organischen fäulnisfähigen Stoffen, von welchen insbesondere die Wasch- bzw. Einweichwasser im hohen Grade infektionsverdächtig sind. Tatsächlich hat man auf sie auch schon die Übertragung von Milzbrand zurückführen können. Nachdem die frischen Häute gewässert oder die gedrockneten geweicht sind, wobei leicht fäulnisfähige Stoffe an das Wasser übergehen, entstehen weiter die Kalk- (Aescher) Wasser beim Enthaaren, die Reizwasser beim Entkalken und Schwellen der Häute und schließlich die eigentlichen Gerbbrühen (Lohbrühen). Letztere sind je nach dem Gerbverfahren außerordentlich verschieden zusammengesetzt, während die drei erstgenannten Abwasserarten in allen Betrieben in nahezu gleicher Beschaffenheit abfließen und sich nur in der Konzentration mehr oder weniger unterscheiden. Wo in Gerbereien auch Lederfärberei betrieben wird, kommen noch verbrauchte Beizen und Färbbrühen hinzu. Von der Anwendung des früher vielfach benutzten Schwefelammoniums ist man mehr und mehr abgekommen. Selbst die heute noch Arsenkuppe genannte Häute aus Indien werden in der Regel nicht mehr zugelegt. Die früher wiederholt beobachteten Arsenvergiftungen der Haustiere, des Wassergeflügel und der Fische als Folgeerscheinung der Ableitung von Gerberabwässern sind jetzt also nicht

<sup>1</sup> TITTELBAUGH, Die Tierkörpervernichtung, eine Beschreibung der Tierkörpervernichtungsanstalt in Kiel. Berlin 1898, S. 72.

mehr im gleichen Maße zu befürchten. Je danach, ob Lohgerberei oder Mineralgewinnung betrieben wird, sind natürlich die Geruchsrufen sehr verschiedenen zusammengesetzt. In der Regel reagieren sie sauer im Gegensatz zu den meist stark alkalischen Aschewässern. Für die sich daraus ergebende Lehre, durch völlige Zersäuerung dieser beiden Abwasserarten für eine gesonderte Abstumpfung zu sorgen, findet man in der Praxis vielfach überhaupt kein Verständnis. Enthält das Abwasser Schwefelnatrium vom Fußbahren der Haut, so darf es dann nicht ohne Weiteres dem städtischen Kanalsystem zugeführt werden, wenn es dann mit sauer reagierendem Abwasser, zu denen auch solche aus Bierbrauereien gehören, zusammenkommen kann, da dann infolge Bildung von Schwefelwasserstoff geradezu untragbare Geruchselbstigungen entstehen können. Angabe von Zahlen über den Gehalt dieses Abwasser an den wichtigeren Stoffen erscheinen angesichts der außerordentlichen großen Schwankungen unangebracht. Es sei betont, daß sie so ziemlich das konzentrierteste Abwasser ihrer Art vorstellen. Ich habe bis zu 3000 mg Kaliumpermanganat zur Oxydation von 1 l Gerbereiwasser verbraucht, nachdem ich vorher die mehr als 10 g betragenden ungelösten Stoffe durch Sedimentation und Filtration daraus beseitigt hatte<sup>1</sup>. In jedem Einzelfalle ist außer mit organischen faulnisfähigen Stoffen und pathogenen Bakterien (Milzbrand), bis zum Nachweis des Gegenteils auch mit der Anwesenheit metallischer Gifte zu rechnen. Bemerkt sei noch, daß beim Verdünnen der Abwasser mit eisenhaltigem Wasser eine tief schwarze Färbung eintreten pflegt, bedingt durch Bildung gerbsauren Eisens (Tinte) oder auch durch Ausfällung von Schwefeleisen.

#### *Sonstige Abwasser mit fäulnisfähigen organischen Stoffen.*

Die in diesem Abschnitte zu besprechenden Abwasser sind bezüglich ihres Gehaltes an faulnisfähigen Stoffen nicht wesentlich verschieden von den vorstehend erörterten. Sie können deshalb auch in physikalischer, biologischer und chemischer Hinsicht dieselben, weiter unten (S. 85) noch zu erörternden Nachteile bei ihrer Einleitung in Flußläufe hervorrufen, sie müssen aber doch wegen des Fehlens jeglichen Infektionsverdachts milder beurteilt werden als jene, ein Umstand, auf den sowohl in der Abwasserliteratur wie ganz besonders auch in der Praxis durchaus nicht mit der gebührenden Betonung hingewiesen zu werden pflegt.

#### *Abwasser aus Zuckerfabriken.*

Die Abwasser der Zuckerfabriken (W. Abw., 2, 165, 166, 224, 343, 531; 3, 262, 361, 530; 4, 389; 6, 125, 226) werden zweckmäßig getrennt aufgefangen und behandelt. Man soll grundsätzlich unterscheiden zwischen Abwasch- und Auswaschwässern und sie auch streng getrennt halten. Erstere sind verhältnismäßig unschädlich, was allerdings nicht besagen soll, daß sie ohne weiteres den Gewässern zugeleitet werden können. Jedenfalls spielen sie aber bei den bekannten Mißständen, welche die Abwasser der Zuckerfabriken in den Gewässern anrichten können, nur eine untergeordnete Rolle. Zu den Abwaschwässern gehören das Schwemmwasser und das Rübenwaschwasser. Sie führen beide meist große Mengen erdiger Bestandteile, etwas Pflanzenfasern, Rübenblätter u. dgl. mit sich und werden in Teiche geleitet, wo sich die erdigen Bestandteile absetzen. Man pflegt sie zusammen als Teichwasser zu bezeichnen. In bezug auf den Grad der Verunreinigung

<sup>1</sup> Zahlreiche Analysen finden sich in KÖNIG a. a. O., S. 192–196; K. B. LEHMANN a. a. O., S. 156, und SPENDLER, Die Unschädlichmachung der Abwasser in Württemberg, Stuttgart 1896. S. 105.

in diesen Abwässern das sog. Fallwasser gleich zu bewahren. Es ist ein Gemenge, welches entsteht aus kondensiertem Dampf des Arbeits-Verdampfungsorgans und Vakuum entnommen mit dem Dampfwasser. Letzteres ist entweder Fallwasser oder abgekühltes Teichwasser. Bei Frostwetter wird dieses Fallwasser, das noch heizendes Wärmungeniege enthält, teilweise mit warmem Wasser gemischt, bevor es abfließt. Dabei nimmt es durch sein rasiges Herabfließen auf wie das Fließgewässerswasser. Als Beispiel für die Zusammenstellung des sonstigen Teich- und Kondenswassers (Fallwassers) sei hier aus der Analyse einer Probe, welche der königliche Versuch- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserreinigung im Dezember 1909 in der Zuckerfabrik Schöndorf erhalten, folgende angegeben: Saure Reaktion, stark trübe, gräulich, wässrig durchsichtig und gleichmäßig trübe, Geruch, starke Reaktion auf Schmelzwasserstoff, Zucker aus Ammonium-Nachweis, 65 mg Stickstoff in 1 l, davon 34 mg als Ammoniak und 31 mg in organischer Form, Salpetersäure und salpetrige Säure nicht vorhanden. Zur Fällfällung von 1 l wurden 946 mg Kaliumpermanganat verbraucht. 100 ml Schwamm erforderten zur Neutralisation 40 mm  $\frac{1}{2}$  KOH. Höchstens nur wenig feine, ungelöste Partikel in Salzsäure unlöslich, Pflanzenfasern bis 2 mm lang, vereinzelte Faserstücke, starker kohlensäureartiger Geruch.

Im Gegensatz zu diesen Abwässern sind die Auswaschwasser, d. h. diejenigen Wasser, welche mit den abgeklärten und erhitzten Rüben der Rüben in Berührung gekommen sind, außerordentlich stark verunreinigt. Es sind das die Diffusionsabwasser, d. h. das Schnitzelauf- und das Schnitzelpresswasser. Beide enthalten große Mengen Zucker (bis zu 1 %). Beide sind außerdem reich an Eiweißstoffen. Sie enthalten Salze, insbesondere Kaliumsalze der Buttersäure, Milchsäure und Essigsäure, ferner Asparagin, Glutamin und Pektinstoffe, letztere auch in ungelöster Form. Diese Abwässer können im Vorfluter zu starker Schaumbildung und reichlichem Wachstum fäuliger Abwasserpilze (vgl. S. 85) Anlaß geben. Ihre Menge beträgt 1,8 bis 1,9 cbm auf 1000 kg Rüben bei insgesamt etwa 15 cbm Abwasser, darunter 10 cbm Kondenswasser. Es sollte mit allen Mitteln verhindert werden, daß diese Diffusionsabwässer hienach noch den Flußläufen zugeleitet werden, da man gelernt hat, sie im Betriebe nutzbringend zu verwerten. Sie besitzen nämlich noch wertvolle Stoffe und Eigenschaften (Zucker, Trockensubstanz und Wärme). Man kam deshalb auf den Gedanken, sie wieder in den Kreislauf des Fabrikbetriebes zurückzunehmen, anstatt sie in den Vorfluter zu entlassen. Von kleinen Anfängen ausgehend und zunächst noch ohne genaue Kenntnis aller dabei zu berücksichtigenden Punkte hat man es im Laufe der Jahre dahin gebracht, dieses Ziel zu erreichen. Man kann jetzt gerade diesen Teil der Abwässer mit Vorteil wieder zur Salzgewinnung benutzen. Bereits seit Jahren arbeitet eine Reihe von Fabriken nach diesem Verfahren; von diesem es drei verschiedene Abarten gibt. Die Fabrike haben davon einerseits durch Vermeidung der Verluste an Trockensubstanz im Gesamtbelauf von etwa 15 bis 25 % daraus im Mittel etwa 60 kg Zucker direkt erhaltbare Vorteile; andererseits wird aber — und das ist die Hauptsache — die starke Verschmutzung des Vorflutes vermieden, so daß Störungen durch die Folgen solcher Verunreinigungen in Fortfall kommen. Das Verfahren ist nun in den letzten Jahren von Henschel & Berlin erworben, von der preussischen Kommission zur Prüfung von Zuckerfabrikabwässern andererseits eingehend in der Praxis geprüft worden.

<sup>1</sup> Bericht über die Arbeiten der Königlich Preussischen Kommission zur Prüfung der Abwasserreinigung von Zuckerfabrikabwässern in der Königsberg 1909/10, Berlin 1910.

Ungleichmündig sind sie dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß es spruchreif ist, zu nicht destoßend zu erwarten, daß die Zuckerfabriken binnen relativ kurzer Zeit alle nach einem dieser Verfahren arbeiten werden, da diejenigen unter ihnen, welche etwa nicht weitgehend genug sind, es um sonst wirtschaftlichen Vorteile willen aus eigenem Antriebe durchzuführen, zweifellos in der Mehrzahl von der Regierung im Interesse der Reinhaltung der Vorfluter dazu gedrängt werden dürften, wie das schon jetzt in einer Reihe von Fabriken geschehen ist. Speziell in Preußen ist darüber unter dem 21. Juni 1910 ein Erlaß aller an der Reinhaltung der Flußläufe interessierten Ministerien erschienen, aus dem hier der sachliche Teil im Wortlaut wiedergegeben sei:

„Die meisten Kommissionen zur Prüfung der Reinigungswertigkeiten von Zuckerfabrikabwässern hat im Laufe der letzten Jahre in einer größeren Zahl von Zuckerfabriken verschiedene Verfahren geprüft, die ussagt absehen, durch Zuzuführen der Diffusions- und Schnitzelpreßwasser in den Vorfluter unter der ersten Weile die Einleitung dieses Abwässers in den Vorfluter unthätlich zu machen. Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß mit diesem neuen Verfahren in einer Reihe von Fabriken – und zwar zum Teil bereits während mehrerer Kampagnen – in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht völlig befriedigende Ergebnisse erzielt worden sind. Da aber die Einführung dieser Verfahren je nach den besonderen Verhältnissen der einzelnen Betriebe mehr oder minder große Aufwendungen erfordert, und da überdies nicht alle Betriebe fachmännisch so gut geleitet sind, daß sich bei solchen Neuerungen Mißerfolge überall mit Sicherheit vermeiden lassen, so hat die Zuckerindustrie ein berechtigtes Interesse daran, einstweilen von Seiten der Behörden nicht ohne dringende Veranlassung zu den entsprechenden Umgestaltungen des Betriebes gezwungen zu werden. Immerhin sind nunmehr diese neuen Verfahren insoweit ausreichend erprobt, daß in solchen Fällen, wo durch das Einleiten der Diffusions- und Schnitzelpreßwasser in den Vorfluter erhebliche Mißstände hervorgerufen sind und die Beseitigung dieser Mißstände im öffentlichen Interesse dringend geboten erscheint<sup>1</sup>, sich ein polizeiliches Verbot der Einleitung jener Abwässer in den Vorfluter sehr wohl rechtfertigen lassen wird.“

Wird im Sinne dieser Vorschrift verfahren, so werden, da die anderen Abwasser (Abwaschwasser) leicht nach einem der bekannten Verfahren gründlich zu reinigen sind, in Zukunft wohl die langjährigen berechtigten Klagen über die schädlichen Folgen der Abwasser aus Zuckerfabriken in den Vorflutern verstummen. Damit würde aber überhaupt einem nicht so kleinen Teil aller Klagen über zunehmende Verunreinigung der Wasserläufe der Boden gründlich entzogen sein. Das wird aus folgenden Angaben ersichtlich werden.

Deutschlands Rübenanbau bezifferte sich für das Jahr 1913 auf rund 528.000 *ha*. Man darf mit 32 *t* Rüben von 1 *ha* rechnen. Danach würde also in der Kampagne 1913/14 in Deutschland eine Rübenmenge von rund 16,9 Millionen *t* zur Verarbeitung gelangen, wobei eine Abwassermenge von insgesamt rund 250 Millionen *cbm*, darunter rund 30 Millionen *cbm* Diffusions- und Schnitzelpreßwasser, abfallen würde. Demgegenüber kann man rechnen, daß zurzeit etwa 550 Millionen *cbm* städtische Abwasser im Verlauf eines Jahres abfallen. Bei Beurteilung dieser Zahlen bleibt zu beachten, daß die Abwasser der Zuckerfabriken innerhalb eines Zeitraumes von knapp 2½ Monaten abgeleitet werden, daß also zur Zeit der Zuckerkampagne täglich 3,3 Millionen *cbm* Abwasser aus Zuckerfabriken abgeleitet werden gegen 1,5 Millionen *cbm* städtischen Abwasser. Die Menge allein ist aber bei Beurteilung der Verhältnisse nicht ausschlaggebend. Die städtischen Abwasser können heute, wie weiter unten (S. 49) eingehend gezeigt werden wird, durchaus befriedigend gereinigt werden und werden auch in der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle jedenfalls so weitgehend gereinigt, daß sie – von vereinzelt Ausnahmen abgesehen – erhebliche Mißstände in den Wasserläufen nicht mehr

<sup>1</sup> Die Originalberichte darüber sind sämtlich in der Zeitschrift des Vereines der Deutschen Zuckerindustrie veröffentlicht worden.

<sup>2</sup> Vgl. Ziffer II und III der allgemeinen Verfügung betr. Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer vom 20. Februar 1901.

hervorrufen. Genauso anders liegen aber die Verhältnisse bei dem Abwässern aus Zuckertabriken. Solange diesen die Diffusions- und Schmelzerückwasser zugeföhrt sind, ist eine Reinigung, durch welche das Abwasser in den Vorflutern benützt werden können, nicht möglich. Gleichwohl das aber, so kann man die übergelassenen Abwasser mit Sicherheit gründlich nach einem der später unten (S. 52) angegebenen biologischen Verfahren reinigen. Die dringende Notwendigkeit dieses Vorgehens ergibt sich unmittelbar, wenn man neben vorstehenden Darlegungen in Berücksichtigung zieht, daß die Kämpfens des Zuckerfabriken einseitig, wenn gerade eben derartige der Kartoffelstärkefabriken (vgl. nachstehend) bezogen hat und beide Abwasserarten auf einanderander demselben Vorfluter zugeföhrt werden.

#### Abwasser aus Stärketabriken

Bei den Stärketabriken (H. Abw., 1. 17. 74: 3. 90) hat man je nach der Art des verwendeten Rohmaterials (Kartoffeln, Weizen, Reis, Mani) verschiedene Abwasser zu unterscheiden.

Bei der Herstellung von Kartoffelstärke handelt es sich im wesentlichen darum, die gereinigten Kartoffeln zu zerreiben und aus dem Brei die Stärke auszuscheiden. Dabei entstehen das Kartoffelwaschwasser, das Fruchtwasser, das Stärkewaschwasser und das Abwasser aus den Folgruben. Die Menge des Abwassers schwankt innerhalb weiter Grenzen. Im Durchschnitt kann man mit etwa 1000 l Abwasser auf 1000 kg verarbeitete Kartoffeln rechnen. Das Kartoffelwaschwasser werden in der Regel für sich aufgefangen und vielfach ohne jede weitere Behandlung dem Vorfluter zugeföhrt. Sie enthalten vornehmlich erdige Bestandteile, daneben aber auch — namentlich in den eigentlichen Wintermonaten — Keime und Wurzeln von Kartoffeln, Cuscutaceen und gelöste lösliche organische Stoffe, letztere in allerdings nur geringer Menge. Die übrigen Abwasser werden in der Regel zunächst an Abscheidung des weiter zu verarbeitenden Stärkeschlammes in Absatzbecken geleitet. Das dann abfließende Abwasser, welches alle löslichen Bestandteile der Kartoffeln aufgenommen hat, ist als hochkonzentriert zu bezeichnen. Es geht sehr rasch in Zersetzung über, wobei es eine stark saure Reaktion annimmt. Im frischen Zustande nach Kartoffeln riechend, nimmt es mit der fortschreitenden Zersetzung einen ausgesprochenen Geruch nach Hüllensäure an. Schwefelwasserstoff konnte ich darin nie nachweisen, auch nicht nach längerem Stehen. Es ist rötlichbraun, gelegentlich auch gelbbraun gefärbt und enthält meist noch mindestens 1 g ungelöster Stoffe in 1 l, von denen 80 bis 85% organischer Art (verbrennlich) sind, darunter noch viel Stärke und Cuscutaceen. Je 1 l dieses Abwassers verflücht zwischen 1500 und 3000 mg Kaliumpermanganat zur Oxydation und enthält zwischen 100 und 200 mg Stickstoff, der ursprünglich nur in organischer Form vorhanden ist, mit dem Fortschreiten der sauren Gärung aber teilweise in Ammoniak übergeföhrt wird. Neben den löslichen Stickstoffverbindungen (Diamin) sind noch Zucker und gummiartige Stoffe nachgewiesen.

Die Gewinnung der Stärke aus Weizen erfolgt nach grundsätzlich sehr verschiedenen Verfahren, je nachdem man das Schrot als Nebenprodukt gewonnen will oder nicht. Ersteres ist der Fall bei dem Verfahren der sauren Gärung. Dabei wird das Weizen geschrot, zerquetscht und dem nach Verfeinerung mit Wasser der sauren Gärung überlassen. Bei diesem Verfahren fallen Cuscutaceen, Saurewasser und Hüllwasser ab. Das Cuscutaceenwasser verflücht die saure Gärung. Es besteht aus Keimen und löslichen Art des gewonnen und ungeeignet Stoffe dem

des Kartoffelstärke abfallenden Abwasser sehr ähnlich. Die Abwässer von den ohne Vergärung arbeitenden Verfahren sind weniger konzentriert, gehen aber schließlich auch in saure Gärung über.

Maiz und Reis werden entweder in ähnlicher Weise verarbeitet wie Weizen. Maiz fallen gleichartige Abwässer ab. Oder sie werden vorher aufgeschlössen, und zwar Maiz mit schwefliger Säure, Reis mit Kali- oder Natronlauge. Die dabei abfallenden Abwässer enthalten stets noch entweder freie schweflige Säure oder Lauge. Sie sind reich an gelösten stickstoffhaltigen faulnisfähigen Stoffen.

Abwasser aus Stärkefabriken können im Vorfluter zu starker Schaumbildung und reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (S. 85) Anlaß geben.

### Abwasser aus Malzfabriken und Bierbrauereien

Beim Malzen wird die gepulzte Gerste gewaschen und dann geweicht. Die Waschwasser enthalten vornehmlich den auf mechanische Weise nicht vollständig entfernten Staub, in die Weichwasser gehen dagegen erhebliche Mengen leicht faulnisfähiger organischer Stoffe über. Beim Maischen entstehen nennenswerte Abwassermengen nicht, wohl aber bei der Nachbehandlung der Treber einerseits, der Hopfenrückstände andererseits. Weiter sind die hefehaltigen Abwässer aus den Gärbottichen zu nennen und schließlich die der Menge nach weitaus überwiegenden, oft stark verunreinigten Waschwasser der Geräte (Gärbottiche, Kühlschne, Fässer und Flaschen) sowie der Räume (Fußböden und Wände).

Die Brauereiabwässer (W. Abw. 2, 495, 498; 4, 390) pflegen viele ungelöste Stoffe, wie Rückstände von Malz und Hopfen, Hefe, Korkstückchen u. a. m. zu enthalten. Sie werden im übrigen außer durch ihren hohen Gehalt an besonders leicht zersetzlichen organischen Stoffen gekennzeichnet durch die Anwesenheit großer Mengen von Gärungskeimen, Schimmelpilzen, Hefezellen und sonstigen Organismen. Sie nehmen sehr rasch unter Bildung von Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure eine saure Reaktion an, hauptsächlich infolge des Gehaltes der hefehaltigen Abwässer an Gärungskeimen. Ihr Geruch ist sehr verschiedenartig. Bald riechen sie nach saurem Bier, bald weisen sie direkten Fäulnisgeruch auf, während sie im ganz frischen Zustande und bei hinreichender Verdünnung gelegentlich auch nur einen leicht säuerlichen, durchaus nicht lästigen Geruch bei der Ableitung besitzen. Da peinlichste Sauberkeit der Geräte und Räume eine der Grundbedingungen für die Herstellung guten Bieres ist, so werden oft sehr große Wassermengen für diese Zwecke verbraucht, und dann fällt ein stark verdünntes Gesamtabwasser ab. In Brauereien, welche nach dieser Richtung weniger peinlich sind, kann das Abwasser jedoch sehr konzentriert sein. Die Abwassermenge schwankt zwischen 0,3 und 0,6 cbm für je 1 hl erzeugten Bieres. Schwankungen 0,1 bis 0,6 g Schwebestoffe nach vorheriger Abseihung der gröberen Sperrstoffe; 0,2 bis 4 g gelöste Stoffe, davon um so mehr (bis 80%) organischer Art, je größer die Gesamtmenge ist. Kaliumpermanganatverbrauch zwischen 47 und 520 mg auf 1 l gefunden. Will man Abwasser aus Bierbrauereien ohne weiteres dem städtischen Kanalnetz zuführen, so ist das zur Vermeidung intensiver Schwefelwasserstoff-Entwicklung in möglichst frischem Zustande, d. h. vor Eintreten der sauren Gärung (Schwefeleisen, Schwefelnatrium in Gerbereiabwassern) zu tun. Im Vorfluter können diese Abwässer zu starker Schaumbildung und reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (S. 85) Anlaß geben.

## Abzuger von Brennstoffen und Hefefabriken.

Diese Abwässer (W. Abw. 1, 794, 395, 2, 495, 198, 3, 89, 92, 276, 361, 4, 401, 5, 2) sind ganz besonders reich an gelösten kumulierten organischen Stoffen. Sie setzen sich zusammen aus dem Hefepresssaft, den Abwässern vom Abtrennen der Würze und des Spülwassers. Letztere wirken zwar stark verdünnend, trotzdem kann das Gesamtwasser noch 4 bis 5 g gelöste Stoffe enthalten. Es verfault zwischen 2000 und 4000 mg Kaliumpermanganat am Oxydationsspt. 1 l. Infolge des ihm sehr beigemengten Hefes geht es sehr leicht in Kläms über.

### Absender aus Mollatten

In diesen, im wesentlichen aus Spätsäuerer bestehenden Abwässern (W 466 2, 568, 3, 99, 65, 162; 4, 308, 422; 5, 345) sind sämtliche Bestandteile der Milch vorhanden, also Eiweißstoffe (Casein, Albumin), Fett, Kohlenhydrate, Milchsäure, ferner Seifen und Schwebel. An sich sind sie zwar beschadet, durch Verdünnung mit reichlichen Mengen Kühl- und Kondenswasser kann ihnen ein von ihrem sonst bedenklichen Charakter genommen werden. Größere Mengen Kühlwasser müssen da zur Verfügung, wo auch Milch pasteurisiert wird. Im konzentrierten Zustande enthält das Gesamtabwasser 4 bis 5 g gelöste Stoffe. Zur Oxidation von 1 l werden 2000 bis 4000 mg Permanganat verbraucht.

Abwasser aus Sauerkrautfabriken.

stark zur stinkenden Faulung neigende, an organischen, schwefelhaltigen Stoffen reiche Abwasser (W. Abw. 3, 90), die in ihren Eigenschaften ähnlich zu beurteilen sind, wie Molkereiabwasser (Milchsäure).

### Abwasser aus Papierstoff-, Holzschliff- und Zellstoff-Fabriken<sup>1</sup>.

Das Publikum pflegt in der Regel nicht zu unterscheiden zwischen Abwässern aus Papierstoff- und solchen aus Papierfabriken. Leider findet man auch in der Fachliteratur nicht selten beide Arten von Abwässern durcheinander geworfen, was umso verfehlter ist, als auch beide außerordentlich voneinander unterscheiden. Während ein Teil der Abwässer aus Papierstofffabriken mit zu jener Klasse von Abwässern zu rechnen ist, welche besonders große Mischlinge in Vorflutern hervorrufen können, gehören diejenigen aus Papierfabriken (S. 46) mit zu den harmloseren Abwässern.

Der Papiersstoff (Zellstoff, Holzschild, S Cellulose), aus welchem die verschiedenen Sorten und Marken des Papiers hergestellt werden, wird aus nur 493 Pflanzenfasern, wie Stroh, Holz, Leinen- und Baumwollelumpen (Hadern), Jute, Espartero, Spinnereiausschlägen und Hanfschälen u. a. m. gewonnen, wobei meist durch Behandlung mit Chemikalien in der Hitze die ungewünschten Substanzen pflanzlich-schleimige Stoffe, Kunitzhydrate im ungesunden Samen, Fett u. a. m. in Lösung übergeführt und so die Fasern (Papiersstoff) befreit werden. Bei der Ausscheidung der Fasern ist es dann unvermeidlich, daß ein Teil derselben mit in die Wäsche übergeht. Die ausgebrauchten Chemikalien (Ablaugen) zusammen mit den Wäschewässern bilden im wesentlichen das Abwasser der Papiersstofffabriken. In demselben sind auch enthalten Cellulosefasern, gelöste organische Substanzen und die Bestandteile der Chemikalien (Kücherlauge). Die Art der benutzten Kücherlauge ist außerordentlich verschieden, und sie sind es auch, welche den Abwässern die charakteristische Gerüche verleihen. Diese Abwässer sind nach Abkühlung von

© 2001 John Wiley & Sons, Inc.

Halb u. s. w. fallen Laugen ab, die als Lösungen von einfach schwefligsaurem Kalk in schwelliger Säure anzu sehen sind. Ihre Reaktion ist eine ausgesprochen saure im Gegensatz zu derjenigen vom Sulfatverfahren bzw. zu denjenigen, welche beim Aufschließen mit Kalk oder Soda oder Pottasche abfallen. Die Art der in Lösung gegangenen organischen Stoffe ist in der Hauptsache bei allen Verfahren dieselbe, wenn diese Stoffe auch je nach Art der benutzten Kocherlauge teilweise in anderer Form vorhanden sind. Gemeinsam haben sie die Eigenschaft, zur starken Schaumbildung zu neigen und für gewisse Algen bzw. Pilze einen vorzüglichen Nährboden zu geben (S. 85). Die beim Sulfatverfahren abfallenden Kocherlaugen lassen sich bis zu etwa 90 % wieder nutzbringend verwerten, so daß aus diesen Fabriken – soweit sie die Ablaugen überhaupt wieder verarbeiten – verhältnismäßig geringere Mengen organischer Stoffe mit dem Abwasser abgeleitet werden.

Herzöghlich der Zusammensetzung sei hier hervorgehoben, daß sich in der Literatur manche Analysen, insbesondere von den Abwassern aus Sulfatfabriken, von Autor zu Autor durchgeschleppt haben, die der heutigen Arbeitsweise nach keiner Richtung mehr entsprechen. Heute hat man z. B. die Ausnutzung der schwelligigen Säure im Kocher besser beherrschen gelernt, so daß stellenweise Ablaugen entstehen, welche nicht mehr als 0,5 g freie schwellige Säure in 1 l enthalten. Dabei ist heute der Gehalt an organischer Substanz in diesen Ablaugen größer, wenn nicht aus ganz bestimmten Gründen mit verhältnismäßig schwachen Frischlaugen gearbeitet wird. Als Beispiel sei über eine kürzlich von mir untersuchte Sulfatablauge, welche direkt dem Kocher entnommen war, angegeben, daß sie einen nur beim Erwärmen deutlich erkennbaren Geruch nach schwelliger Säure aufwies, gegen Lackmus stark sauer reagierte, von rötlich-brauner Farbe war, ein spez. Gew. von 1,040 aufwies und in 1 l 97,52 g Abdampfrückstand, 11,50 g Glührückstand, sowie 0,73 g durch Kohlensäure austreibbare schwellige Säure enthielt (S. 79). Zur Oxydation von 1 l waren 2318 g Kaliumpermanganat erforderlich. Als Gegensatz dazu sei die Analyse einer Ablauge aus einer Hadernhalbstofffabrik, welche ich kürzlich ebenfalls direkt den Kochern entnahm, mit dem Bemerkten wiedergegeben, daß zum Aufschließen Kalkmilch benutzt war. Die Probe war von alkalischer Reaktion und dunkelbraun gefärbt, sie wies einen laugenartigen, etwas an Phenol erinnernden Geruch auf, war frei von Schwefelwasserstoff, enthielt in 1 l 4,98 g Abdampfrückstand und 0,70 g Glührückstand. Zur Oxydation von 1 l waren 4025 mg Kaliumpermanganat erforderlich. Derartige Laugen sind aber oft erheblich konzentrierter.

Abwasser aus Papierstofffabriken aller Art können im Vorfluter zu reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (S. 85) Veranlassung geben. Bei der Mannigfaltigkeit der Abwasser muß im übrigen auf die Literatur verwiesen werden, doch sind dort fast nur ältere Analysen niedergelegt, so daß im Einzelfall stets die Anfertigung besonderer Analysen gefordert werden muß. In Papierstofffabriken, in welchen auch ein Bleichen des Stoffes stattfindet, hat man auch mit den chlor- und säurehaltigen Abwassern der Bleichholländer zu rechnen (vgl. unter Abwasser aus Papierfabriken).

### Abwasser aus Papierfabriken<sup>1</sup>.

Abwasser fallen ab von den Bleichholländern, von der Leimung, wobei auch Füllstoffe (Kaolin, Schwerspat, Stärke u. a. m.) beigemischt zu sein pflegen, vom Färben, wozu bemerkt sei, daß fast alle Papiere (auch die sog. weißen) gefärbt

<sup>1</sup> W. Abw. 5, 189, 190, 277.

werden, von den Papiermaschinen und vom Waschen und Spülen der Räume und Maschinen. Die Abwässer sind im allgemeinen als harmlos zu bezeichnen, sofern die Papierarten durch Abflangen nach Möglichkeit daraus befreit sind. Die letzten Reste davon lassen sich nicht zurückhalten. Ein Abwasser mit nicht mehr als 60 mg Fasern in 1 l kann als gut gereinigt gelten. Die in Lösung befindlichen organischen Stoffe, deren Menge übrigens meist eine nur geringe ist, pflegen durchweg nicht kumulativ zu sein bzw. unter den in der Praxis vorwaltenden Verhältnissen nicht in Faulnis überzugehen. Die beigemengten Farbstoffe, die dem Laich naturgemäß sehr auffallen, sind teils ganz, teils nach erfolgter Verdünnung im Vorflutet unschädlich, ebenso die geringen Mengen von Fällstoffen und Harzen, welche mit dem Abwasser verloren gehen. Die Papierfabriken haben sämtlich einen außerordentlich großen Wasserverbrauch, so daß schon in der Fabrik eine sehr starke Verdünnung des Abwassers erfolgt. Aus diesem Grunde sind auch die in den Abwässern aus den Bleichbottläschen meist noch enthaltenen geringen Mengen freien Chlors verhältnismäßig unschädlich. Je feinnere Papierarten hergestellt werden, um so größer ist der Wasserverbrauch und um so verdünnter und auch die Abwässer. Wo über nachteilige Einwirkungen von Abwässern aus „Papierfabriken“ geklagt wird, handelt es sich meist um solche Fabriken, die auch Papierstoff herstellen. Man kann mit 0,01 bis 0,3 g ungelösten Stoffen in 1 l rechnen, von denen aber nur 10 bis 30 % organischer Art (verbrennlich) sind. An gelösten Stoffen fand ich in 1 l zwischen 0,1 und 1,2 g, von denen 15 bis 25 % organischer Art (verbrennlich) waren. In denselben Proben schwankte der Verbrauch an Kaliumpermanganat zwischen 80 und 190 mg auf 1 l. Die Reaktion ist durchweg eine schwach alkalische. Abwässer aus einzelnen Teilen der Fabrik weisen vor ihrer Verdünnung mit den großen Wachaumengen gelegentlich stark alkalische Reaktion auf.

#### Abwasser aus Wollwäschereien<sup>1</sup>, Wollkämmereien und Tuchfabriken.

Es entstehen die Vorwaschwasser, in welche neben Wollfasern fast alle beim Entwäulen der Wulle nicht mit entfernten Verunreinigungen übergehen (Kot, Staub, Gerst u. s. w.), und die seifenhaltigen Wollwaschwasser, welche hauptsächlich das Wollfett und den Wollschweiß und außerdem noch viele Wollfasern aufnehmen. Letztere werden in der Regel durch Fasernfänger oder in Absitzgruben zu einem erheblichen Teile wiedergewonnen. Dazu kommen Spülwasser, Farbstofflösungen und Chemikalien in größter Mannigfaltigkeit. Letztere sind in jeder Fabrik andere und wechseln nicht selten in derselben Fabrik von Jahr zu Jahr. Sie geben meist dem Abwasser das charakteristische Gerüche. Das Gesamtabwasser weist in der Regel stark alkalische Reaktion auf. Färbewasser reagiert völlig sauer. Die Konzentration der Abwässer schwankt innerhalb weitausster Grenzen. Die seifenhaltigen Wollwaschwasser für sich allein enthalten bis zu 10 g gelöste Stoffe, das Gesamtabwasser jedoch nur 0,5 bis 1,5 g in 1 l.

#### Abwasser aus Bleichereien<sup>2</sup>

Stark alkalisch, stark gekörnt, nach konzentrierten Kocherlaugen, verdünnt mit den Bleichflüssigkeiten; geringen Mengen säurehaltigen Abwassers, sowie den Spül- und Wachswässern. Die Bleichflüssigkeiten bestehen beim Bleichen von Baumwolle in der Regel Chloralkali, beim Bleichen von Seide und Wolle schweflige Säure. Als Kocherlaugen werden Soda, Kalk u. d. m. verwendet.

<sup>1</sup> W. 134, 1, 215, 341, 2, 176, 341, 342, 4, 546, 551, 6, 141.

<sup>2</sup> W. 134, 2, 134, 3, 523, 5, 216, 6, 319.

*Abwasser mit vorwiegend anorganischen Bestandteilen.*

Maßgebend werden in alphabetischer Reihenfolge lediglich die wichtigsten Bestandteile in den einzelnen Abwässern angegeben. Im Übrigen muß auf die Fachliteratur verwiesen werden:

Acetylenanlagen: Im Entschälerwasser sind Kalziumhydrat, kohlensaurer Kalk, Acetylen, geringe Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak vorhanden. Die ausgetauchten Acetylenwaschwasser sind mehr oder weniger gesättigte Lösungen von Acetylen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die gleichen Stoffe findet man im Gaschälerwasser.

Beizereien<sup>1</sup>: Freie Mineralsäuren, Salze.

Blutlaugensalzfabriken: Ferrocyan- und Schwefelverbindungen.

Braunkohlengruben: Chlornatrium, Braunkohlenstaub.

Braunsteingruben: Braunsteinschlamm, gelegentlich arsenhaltig

Chlorkaliumfabriken: vgl. Kaliwerke.

Chlorkalkfabriken: Freie Salzsäure, freies Chlor, Manganchlorür, Chloride des Calciums, Magnesiums und einiger Schwermetalle.

Drahtziehereien: Freie Mineralsäuren, Eisensalze.

Dynamitfabriken: Schwefelsäure, Salpetersäure, Calciumsalze.

Galvanisierwerke: Freie Mineralsäuren, Salze der Schwermetalle.

Gasfabriken: vgl. Steinkohlengasfabriken.

Kaliwerke: Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums und Magnesiums; in Schachtwässern gelegentlich neben vorstehend genannten Chloriden auch noch Chlorcalcium. In den Chlorkaliumfabriken, welche Carnallit verarbeiten, fallen Endlaugen ab und zwar auf 1000 dz Carnallit rund 50 cbm, welche bei einem spez. Gew. von 1,28 bis 1,34 in 1 cbm enthalten: 390 kg  $MgCl_2$ , 35 kg  $MgSO_4$ , 10 kg  $KCl$ , 9 kg  $NaCl$  und 1 kg  $MgBr_2$ .

Letzteres fehlt da, wo der Endlauge in den Bromfabriken das Brom entzogen wird. Daneben fallen Kieseritwaschwasser in wechselnder Menge ab, welche auf 1000 dz verarbeiteten Carnallit im Mittel enthalten: 24 dz  $NaCl$ , 2 dz  $KCl$ , 1,5 dz  $MgSO_4$ , 1,5 dz  $MgCl_2$ . Bei der Weiterverarbeitung des Chlorkaliums auf Sulfate fallen Endlaugen von gleicher Zusammensetzung ab, wie bei der Gewinnung des Chlorkaliums<sup>2</sup>. Es handelt sich dabei jedoch nur um verhältnismäßig geringe Mengen (1 cbm auf rund 4 dz  $K_2O$  als Sulfat), von denen der größere Teil zudem immer wieder als Löselaug in den Betrieb zurückgenommen wird.

Sodafabriken (Ammoniakverfahren): Auf 1 t fertige Soda entfallen rund 15 cbm Abwasser mit ungefähr 1000 kg Chlorcalcium und 700 kg Chlornatrium (vgl. S. 65).

Steinkohlengasfabriken<sup>3</sup>, Kokereien und Braunkohlenschwelereien: Vornehmlich Verbindungen des Ammoniaks (Chlorammonium, Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium, Schwefelammonium u. a. m.) neben freiem Ammoniak, Phenolen, Cyanverbindungen.

Superphosphatfabriken: Freie Mineralsäuren, Kalksalze.

Verzinkereien: Freie Mineralsäuren, Metallsalze.

<sup>1</sup> W. Abw. 2, 314; 3, 89; 5, 451.

<sup>2</sup> Näheres vgl. J. H. VOGEL, Die Abwasser in der Kaliindustrie, ihre Beseitigung und ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen. Berlin 1913. S. 1 bis 4.

<sup>3</sup> Vgl. auch W. Abw. 3, 94, 360; 4, 391, 392, 537; 5, 2, 258; 6, 145, 316.

### *Reinigung der Abwasser.*

Die Zahl der Abwasserreinigungsverfahren ist eine große. Sie lassen sich aber alle unter drei Hauptgruppen bringen, nämlich:

- a) mechanische Verfahren, bei welchen lediglich ein mehr oder weniger großer Teil der ungelösten Stoffe beseitigt werden kann,
- b) chemische Verfahren, bei welchen neben dem größeren Teil der ungelösten Stoffe auch noch ein Teil des gelösten beseitigt werden soll,
- c) biologische Verfahren, bei welchen die ungelösten Stoffe nahezu vollständig, die gelösten zu einem sehr erheblichen Teile beseitigt werden können.

Die unter a) genannten Verfahren werden da, wo sie nicht für sich allein im Gebrauche sind, auch fast immer in Verbindung mit den unter b) und c) genannten zur Voreinigung benutzt. Gelegentlich werden auch alle drei Verfahren hintereinander angewandt. Man kann nicht sagen, daß es ein für alle Verhältnisse bestes Verfahren gibt. Vielmehr wird man stets von Fall zu Fall das geeignetste Verfahren ermitteln müssen und dabei z. B. für zwei ganz gleichartige Abwässer an verschiedenen Orten unter Umständen je nach dem zu vertretenden Grade der Reinheit zwei ganz verschiedenartige Verfahren zu wählen haben. Von ganz geringen, praktisch kaum in Betracht kommenden Ausnahmen (vgl. S. 73) abgesehen, wird man in letzter Linie alle Abwässer den Wasserläufen zuleiten müssen, die dafür am besten geeignet sind, die gegebenen Requiraten sind (vgl. S. 67, 69). Es kann nun niemals verlangt werden, das zu entlassende Abwasser so weit zu reinigen, daß es den Reinheitsgrad des natürlichen Wassers wieder annimmt. Die Aufgabe darf vielmehr bei Abwässern mit organischen fäulnisfähigen Stoffen als erfüllt angesehen werden, wenn das Abwasser so weit gereinigt ist, daß es im oder am Vorfluter auch unter ungünstigsten Voraussetzungen (niedrigstes Niedrigwasser bei hoher Luftwärme) weder erhebliche Schlammablagerungen, noch Fäulnis und die damit verbundenen Geruchsbefestigungen hervorrufen kann. Bei Abwässern mit vornehmlich anorganischen Stoffen wird die Aufgabe als erfüllt anzusehen sein, wenn Schlammablagerungen vermieden und das Wasser des Vorfluters in seinen verschiedenen Verwendungszwecken, z. B. zur Trinkwasser-Entnahme, als Brauchwasser für industrielle Betriebe u. a. m. entsprechend den Vorschriften des § 16 der Reichsgewerbeordnung nicht in einer Weise ungünstig verändert wird, durch welche für die Unterlieger oder die Allgemeinheit erhebliche Nachteile, Lästungen oder Belästigungen herbeigeführt werden können. Ob und in welchem Umfange das der Fall ist, kann stets nur von Fall zu Fall entschieden werden. Daraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Grad, bis zu welchem die Abwässer dieser oder jener Art gereinigt werden müssen, von der Wassermenge und der Beschaffenheit des Vorfluters (vgl. darüber Näheres S. 86 ff.) und der Einlassungsstelle des Abwassers abhängt. In letzterer Hinsicht sei nur erwähnt, daß an Abwässern in der Regel bezüglich des Reinheitsgrades oder der Verdünnung höhere Anforderungen zu stellen sind, wenn sie kurz oberhalb einer Ortschaft eingeleitet werden. Können mehrere gleich leistungsfähige Verfahren in Betracht, so ist dem dem billigsten die Vorzug zu geben, wobei die Betriebskosten vor den Anlagekosten zu berücksichtigen sind. In dieser Hinsicht spielt manchmal die Wahl des geeigneten Platzes für die Reinigungsanlage eine Rolle. In Fällen, in welchen wegen mangelnder Erfahrung bei einigen Abwasserarten aus technischen Gründen der Erfolg nicht mit Sicherheit vorausgesetzt werden kann, sollte man sich mit einer kleinen Versuchsanlage für einen Bruchteil der Abwasser versuchen. In Zukunft lassen sich auf Verlangen der

Aufschlußarbeiten nicht selten umfangreiche und kostspielige Kläranlagen gebaut werden, die sich nachher als wirkungslos erwiesen. Das gilt namentlich aus der Zeit, als man die modernen künstlichen biologischen Anlagen noch nicht kannte. Handelt es sich andererseits um die Frage, ob eine teilweise Reinigung der Abwässer genügt oder ob eine so umfangreiche Reinigungsanlage gebaut werden muß, wie es technisch nur irgend möglich ist, so sollte letztere zwar projektiert, aber nicht gleich im vollen Umfange ausgebaut werden, um erst in der Praxis zu erproben, ob und in welchem Umfange die Aufwendung weiterer Geldmittel noch erforderlich ist.

### Reinigung der Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen

Bei der mechanischen Reinigung handelt es sich um Verrichtung verschiedener Arbeiten, die vielfach allerdings vereinigt werden, deren getrennte Vornahme jedoch in allen größeren Anlagen so weit anzustreben ist, wie das praktisch durchgeführt werden kann. Es handelt sich nämlich um die Abscheidung

- a) der Sperr- und Sinkstoffe,
- b) des Fettes,
- c) des Feinschlammes einschließlich der auf mechanischem Wege etwa abzuscheidenden Kolloide.

Zur Abscheidung der Sperr- und Sinkstoffe dienen Sandfänge mit nachgeordneten Abfangvorrichtungen (Rechen, Siebe und Gitter). Man hat im letzten Jahrzehnt in der Konstruktion solcher Vorrichtungen sehr große Fortschritte gemacht. Insbesondere sei hier die Siebscheibe von RIENSCHE erwähnt, eine schräg gestellte, drehbare Scheibe mit Löchern von verschiedener Weite bis herab zu 1 mm Durchmesser. Der aus dem Wasser herausragende Teil wird immer wieder mechanisch gereinigt.

Andere Ausführungen dieser Art sind die WINDSCHILDSche Trommel und das Siebschaukelrad von GEIGER. Diese Vorrichtungen gestatten bis zu einem recht weitgehenden Grade übrigens auch eine Feinabscheidung des Abwassers<sup>1</sup>. Mit Sandfängen und anderen Abfangvorrichtungen, soweit solche nicht auch den Feinschlamm abscheiden, gewinnt man im Durchschnitt rund 15% der ungelösten Stoffe aus den verschiedenen Abwasserarten; bei städtischen Abwässern bis zu 20%. Zur Abscheidung des Fettes (vgl. S. 61) sind neuerdings ebenfalls außerordentlich zweckmäßige Vorrichtungen ersonnen, mit deren Hilfe so weit eine getrennte Gewinnung des Fettes ermöglicht wird, daß rund 12% der gewonnenen feuchten Massen aus Reinfett bestehen. In der Trockenmasse wurden 50 bis 60% Fett gefunden. Genannt sei hier der KREMERSche Fettfang mit Seiteneinlauf, wie er einige Jahre in Charlottenburg versuchsweise aufgestellt war (vgl. S. 62).

Die Zahl der verschiedenen Bauarten von Absatzbecken, -brunnen und -türmen zur Abscheidung des Feinschlammes ist ebenfalls eine außerordentlich große. Aus eigener Erfahrung kenne ich die Klärtürme nach MERTEN und die MAIRICHschen Brunnenanlagen als zweckmäßig. In der Literatur werden in neuerer Zeit die

<sup>1</sup> Eine eingehende, die neuesten Konstruktionen berücksichtigende, durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Zusammenstellung bekannter und insbesondere auch bewährter Abfangvorrichtungen ist veröffentlicht in: Leitfaden für die Abwasserreinigungsfrage von Prof. Dr. DUNBAR, 2. Aufl. München 1912, S. 92 bis 131. Dort sind ferner auch ausführliche Beschreibungen nebst Abbildungen von Fettfängen (S. 131 bis 140) und von Absatzbecken etc. (S. 140 bis 172) gegeben. Auch in dem Buche „Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung“ von Dr. TILLMANS, Halle a. S. 1912, sind in Verbindung mit anschaulichen Abbildungen Beschreibungen von Vorrichtungen zur mechanischen Abwasserreinigung gegeben. Ferner sei noch verwiesen auf die Ausführungen und Abbildungen darüber in: Über Anstalts- und Hauskläranlagen von Prof. Dr. K. THUMM, Berlin 1913, S. 23 bis 32.

Einseher Betrieben o. a. Island bekannt. Das Prinzip der Feinsieb-Drummen beruht darauf, den Schlamm in eine leicht zu entweichende und trocknende Form auszuformen. In dem mit dem Drumm verbundenen Schlammkuchen werden im wesentlichen durch Einwirkung einer Gefüßspaltung die Kolloide umgebaut, wodurch die nachfolgende Trocknung sehr erleichtert wird. Bei der Ausdehnung nach KUCHENFORM ist eine besondere Vorrichtung zur Festhaltung vorgesehen. Erfährt seine Form nach der Neuzylinder-Drummen, bei welchen der Schlamm zur Zerkleinerung in ein zweites Becken geleitet wird.

In der Praxis gelingt es mit Hilfe guter mechanischer Verfahren, bis zu 75% und mehr der ungelösten Stoffe als Feinschlamm zurückzuhalten. Bei nachträglichen Abwaschern kann man auf etwa 80% rechnen.

Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts war die chemische Klärung der Abwasser in großem Umfange im Gebrauch. Dabei wurden kohlensäure- und industrielle Abwasser mit sog. Chemikalien „geklärt“. Seit jener Zeit ist man mehr und mehr von dieser Benutzung zurückgekommen. Letzter sind sie aber, nicht zu allseitigem Nachteile, hier und da immer noch im Gebrauch. Zur Klärung verwendet man Kalkmilch für sich allein oder in Verbindung mit Aluminiumsulfat, Ferrisulfat u. a. m. Letztere werden gelegentlich auch für sich allein benutzt<sup>2</sup>. Der Zusatz erfolgt in ganz gleichartigen Apparaten oder Vorrichtungen, wie sie auch zur mechanischen Abscheidung des Feinschlammes (S. 30) im Gebrauche sind. Sie bilden mit dem Abwasser voluminöse Niederschläge, welche sich zu Boden setzen und den Feinschlamm mit sich reißend. Tatsächlich gelingt es auch auf diese Weise, 5 bis 10% des Feinschlammes mehr abzuscheiden als bei ausschließlicher Verwendung mechanisch wirkender Verfahren. Die chemischen Fällungsmittel sollen auch einen Teil der gelösten organischen Stoffe abscheiden, was von mancher Seite bestritten wird, nach neuen eigenen langjährigen Erfahrungen aber doch fast bei allen Abwasserarten im geringen Umfange zutrifft, ohne daß allerdings daraus für die Reinhaltung der Wasserläufe ein nennenswerter Vorteil erwände, zumal die Chemikalien namentlich bei dem vielfach üblichen großen Kalküberschuß auch noch ungelöste organische Bestandteile (Schwebestoffe) aus den Abwassern in Lösung bringen. Nach THOMAS<sup>3</sup> der offenbar über eigene praktische Erfahrung verfügt, sollen diese Chemikalien in nicht mehr als einem Maße auf die suspendierten Stoffe, die Kolloide, wirkend wirken. Gegenüber diesen kaum nennenswerten Vorteilen im Vergleich zu den mechanischen Verfahren sehen nun aber ganz erhebliche Nachteile. Als solche seien neben dem großen Kosten die Schwierigkeiten der Schlammabreinigung genannt. Der so gewonnene Schlamm ist erheblich schwerer als der mittels der mechanisch wirkenden Verfahren Gefällene. Er nimmt etwa das zwei- bis dreifache Volumen ein. So groß dieser Nachteil selbst ist, so ist er doch noch immer als gering zu bezeichnen gegenüber gewissen Nachteilen im Vorüber, da nicht selten die zur Klärung in großen Mengen benutzten Chemikalien dadurch zu den Umständen in den Wasserläufen beitragen, daß sie diesen Verschmutzungsgrad bestärken oder gar zu weit Strecken ganz zerstören (vgl. S. 17 ff.). Bei ruhiger Anwendung, wenn ich in guter Linie eine gewisse Beschränkung in der Menge rechnet, sind diese chemischen

<sup>1</sup> Eine Schlammabreinigung und Trocknung vgl. S. 30.

<sup>2</sup> Eine weitläufige Aufzählung der chemischen und physikalisch-chemischen Verfahren, die zur Klärung von Abwasser angewandt werden, vgl. J. H. THOMAS, Die Klärung industrieller Abwässer, Berlin 1902, S. 20 ff.

<sup>3</sup> a. a. O., S. 75.

Klärverfahren allerdings auch heute noch zur Vorreinigung mancher industriellen Abwässer nicht wohl zu entbehren, so z. B. vor Anwendung eines biologischen Verfahrens zur Abstumpfung der organischen Säuren in manchen Abwässern (vgl. S. 60). In solchen Fällen ist es jedoch nach meinen Erfahrungen richtiger, nicht Kalkmilch, sondern Kalkwasser zu benutzen. Bei alleiniger Ausfällung mit Salzen des Eisens oder der Tonerde sollen jedenfalls nicht mehr als 100 bis höchstens 125 g auf 1 cbm Abwasser verwendet werden. Dadurch kann man ein etwas reicheres Absetzen der ungelösten Stoffe erreichen und außerdem nach meinen Ermittlungen noch 10 bis 15% der gelösten oder pseudogelösten Stoffe – gemessen am Permanganatverbrauch – ausfällen, erlangt aber keinen klaren Abfluß. Nur da, wo man bei einigen industriellen Abwässern mit dem künstlichen biologischen Verfahren (vgl. S. 57 ff) allein durchaus nicht zum Ziele kommt, kann ein Versuch mit chemischer Vorklärung innerhalb der angegebenen Grenzen empfohlen werden. Bei städtischen Abwässern oder auch als alleiniges Reinigungsmittel für industrielle Abwasser ist die chemische Klärung mit Kalkmilch oder Salzen unter allen Umständen zu verwerfen<sup>1</sup>. Nur das sog. Kohlebreiverfahren nach DEGENER, bei welchem Salze des Eisens oder der Tonerde in Verbindung mit 1 bis 2 kg gemahlener Braunkohle oder 2 bis 3 kg gemahlenem Torf auf 1 cbm Abwasser benutzt werden, verdient deshalb nicht ganz die ungünstige Beurteilung, weil dabei die Schwierigkeiten der Schlammabeseitigung (vgl. S. 60) leichter überwunden werden, zumal auch bei genügend großem Zusatz von Braunkohle oder Torf ein etwas größerer Prozentsatz der gelösten Stoffe mit ausgefällt wird. Bei Prüfung mehrerer Anlagen (in Tegel und Reinickendorf) konnte ich jedoch ein befriedigendes Resultat bezüglich Fäulnisfähigkeit der Abflüsse nicht feststellen.

Bei der biologischen Reinigung der Abwasser unterscheidet man zwischen natürlichem und künstlichem Verfahren. Zu dem ersteren rechnet man die Reinigung auf Rieselfeldern, durch intermittierende Bodenfiltration, durch Untergrundberieselung und in Fischteichen. Im weiteren Sinne kann man auch die Selbstreinigung der Flußläufe (vgl. S. 67) zu den natürlichen biologischen Reinigungsverfahren für Abwasser rechnen. Bei den künstlichen Verfahren leitet man die Abwasser entweder frisch oder nach vorausgegangener Ausfäulung auf große Körper, die mit Schlacke, Koks oder ähnlichen Materialien gefüllt sind, wobei die Durchlüftung dieser Körper eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Die Reinigung der Abwasser auf Rieselfeldern bewirkt man dadurch, daß man geeignetes Land unter solchen Bedingungen mit dem Abwasser überschwemmt oder überstaut, daß ein oberirdisches Abfließen des letzteren unmöglich ist und dadurch ein Versickern in den Untergrund herbeigeführt wird. Dieses Versickern erfolgt je nach der Beschaffenheit des Untergrundes, der Art des Rieselns, der Jahreszeit, dem Klima und mancherlei Umständen anderer Art in mehr oder weniger kurzer Zeit. Dabei werden die ungelösten Bestandteile sowie ein großer Teil der Mikroorganismen durch einfaches Abseihen zurückgehalten, ein Teil der gelösten, namentlich die landwirtschaftlich wertvollen Stoffe, Ammoniak, Phosphorsäure, Kali, werden ferner durch gewisse Bestandteile des Bodens gebunden und somit ebenfalls von dem in den Untergrund versickernden Abwasser getrennt. Die Ausnutzung der vom Boden zurückgehaltenen, bzw. gebundenen Pflanzennährstoffe, sowie die Möglichkeit, das Rieselland dauernd aufnahmefähig zu erhalten, sucht man durch Bebauung des letzteren mit Gräsern, Feldfrüchten, Gartengewächsen

<sup>1</sup> Über Schlammverwertung vgl. S. 60.

oder Bäumen zu erreichen. Während ihrer Wachstumszeit vermögen diese Pflanzen nicht unmittelbar aus den Abwässern Nährstoffe aufzunehmen. Nicht jeder Boden kann mit Erfolg als Rieselland benutzt werden. Zunächst sind hierzu nur Mineralböden brauchbar und unter diesen wieder nur diejenigen, welche eine genügende Durchlässigkeit für Wasser und Luft besitzen, ohne jedoch gleichzeitig völlig verarmt an Humus zu sein. Demgemäß ist z. B. schwer humushaltiger Tonboden sehr wenig brauchbar. Hammer, mittelmäßig sandigen mit schwachem Lehm oder auch geringem Tongehalt, daher also humusärmer Untergrund gibt die geeignetste Rieselland. Allerdings kann man auch völlig steinen Böden mit in Nutzung nehmen, wie das Beispiel von Dattig zeigt, wo getriggelter Betrieb ist bis heute erst dann möglich, wenn sich nach einigen Jahren durch die entstehenden Pflanzenreste ein gewisser Humusgehalt eingebellt hat. Außer den Mineralböden sind auch ausgetrocknete Ton- und Lehmböden für den Rieselbetrieb ungeeignet. Nach Kautsky<sup>2</sup> soll das auf den hohen Gehalt dieser Bodenarten an kolloidalen Substanzen zurückzuführen sein, welche nach genügender Wasseraufnahme ein solches Quellungsmaximum aufweisen sollen, daß sie für Wasser und die darin gelösten organischen Substanzen nicht mehr aufnahmefähig sind. Diese kolloidalen Substanzen werden koaguliert, wirken wie Leim oder Kleber und verhindern so ein weiteres Eindringen von Wasser in den Boden. Sie verlieren solche Böden die Diffusionsfähigkeit und werden fast ganz undurchlässig.

Bei der Auswahl von Rieselfeldern ist vornehmlich zu beachten:

1. Ob genügend große zusammenhängende Ländereien unter möglichstem Vermeidung umständlicher Einrichtungsverfahren zu angemessenen Preisen zu haben sind.
2. Ob diese Ländereien sich nach sorgfältiger physikalischer, chemischer und insbesondere geologischer Untersuchung als zum Rieselbetrieb geeignet erweisen.
3. Ob dieselben in genügender Nähe der Hauptabwasserstelle für das Abwasser (Hauptpumpstelle, Zentralpumpstation) liegen.
4. Ob sie ihrer Höhenlage nach für den Pumpen- oder Luftdruckbetrieb nicht zu ungünstig gelegen sind.
5. Ob eine gesicherte Entwässerung vorhanden ist oder mit Hilfe der aufzuwendenden Geldmittel geschaffen werden kann. Es muß eine mindestens hochwasserfreie Lage, besser noch eine geringste Grundwasserhöhe von 1–1,5 m unter der Oberfläche vorhanden sein. Durch die Entwässerung dürfen benachbarte Höfe, Gänge oder Grundstücke nicht geschädigt werden.

Von Wert ist es ferner noch, daß

6. das Rieselland möglichst unten von den großen Versickerungen und in angemessener Entfernung von Wohnorten liegt, damit Beschwerden über Abströme durch die Rieselfelder möglichst vermieden werden.

7. genügende Erschließungslängheit für ein später etwa entstehendes Industrie- oder größeres Rieselfeld vorliegt.

8. eine mäßige Neigung des Geländes vorhanden ist, da ganz ebenes Land in der Regel für die Entwässerung und zu weiches Land für die Einbringung und Anpassung an die Bewässerung Schwierigkeiten macht.

Führen die Untersuchungen zu günstigen Ergebnissen, so ist das Gelände in zweckmäßiger Weise anzuleiten und gleichzeitig eine gründliche Kartierung des Bodens vorzunehmen, sofern dieser nicht von Natur verschulte Mengen von Kalk enthält, was wohl nur ganz ausnahmsweise der Fall sein dürfte. Das Abwasser mit

<sup>2</sup> V. Kautsky: Die Erde. Bd. 4, Heft 10, 1909.

hält viele Lithonatrium, wölhet den Boden rasch entkalkt und ihm damit die Fruchtkraft nimmt, frohnte und gute Ernten hervorzubringen. Durch eine Kalkung mit etwa 1000-6000 kg Kalk auf 1 ha wird, abgesehen von der Zufuhr genügender Kalke Mengen zur Nahrung für die Pflanzen, erreicht, daß

a) eine rasche Umbildung der stickstoffhaltigen Stoffe in Salpetersäure (Nitrifikation) erfolgt

b) die Crystallisation und Umwertung der organischen Stoffe des Abwassers, welche der Boden aufnehmen laß, in hohem Maße befördert und die entsprechende Mineralisierung und Vorbereitung zur Bildung von Pflanzennahrung beschleunigt wird,

c) bei stark eisenhaltigen Bodenarten der reichlichen Lösung (und Ausscheidung) des Eisens, welche in solchen Fällen namentlich bei Beginn der Berieselung stark zu erwarten ist, wenigstens etwas entgegengewirkt und der Boden entsäuert und fruchtbarer gemacht wird.

Die Kalkung muß nach einigen Jahren stets wiederholt werden. Namentlich ist dies erforderlich, wenn ein vorlier geklartes Abwasser zur Rieselung benutzt wird.

Die Aptierung des Geländes ist je nach der Nutzungsart, welche sich in der Regel nach dem natürlichen Gefälle richtet, sehr verschieden. Die am stärksten geneigten Flächen werden in der Regel in sog. Hanganlagen als Wiesen benutzt. Sie bestehen aus einzelnen Stücken von 10-30 a Größe, welche hangartig in einem und demselben Gefälle geneigt sind. Das Abwasser fließt aus den Zuleitungsgraben zunächst in wagrechte Staugräben, welche an der höchstliegenden Seite der einzelnen Stücke entlang geführt werden. Diese Staugräben läßt man überlaufen, wodurch die ganze Wiese gleichmäßig überschwemmt wird.

Weniger geneigte Flächen werden zu Horizontalanlagen hergerichtet. Dieselben bestehen aus stufenförmig angelegten Stücken von je 25-40 a Größe, welche vor der Bestellung in der Regel in einzelne Beete von 1 m Breite und 20-30 m Länge geteilt werden. Zwischen je 2 solcher Beete legt man etwa 30 cm tiefe Furchen an. Während des Pflanzenaufwuchses werden diese Furchen bis zu  $\frac{2}{3}$  der Beethöhe aus den Zuleitungsgräben mit Abwasser angefüllt; im Winter dagegen werden diese Anlagen einfach überstaut. Ebenso werden Kulturflächen, welche nicht in Beete eingeteilt sind, wie z. B. die Obstbaumschulen, überstaut. Mehr oder weniger völlig ebene Flächen werden als Einstaubecken eingerichtet, welche namentlich zur Unterbringung des Abwassers im Winter bei andauerndem Frost benutzt werden. Die Einstaubecken sind je nach den örtlichen Verhältnissen von sehr verschiedener Größe. Auf den Berliner Rieselfeldern hat man solche von 2-9 ha Größe. Sie dürfen einerseits nicht so umfangreich sein, daß das durch die Einlaßschieber auf der einen Seite eintretende Abwasser versickert, ehe es die vom Schieber entferntesten Stellen erreicht hat, müssen aber andererseits doch groß genug sein, um eine regelrechte landwirtschaftliche Bestellung zu ermöglichen. Man umschließt sie mit etwa 1 m hohen und 4-6 m breiten Erddämmen. Sobald bei Eintritt anhaltenden Frostes ein eigentliches Rieseln nicht mehr möglich ist, wird das Abwasser in die Einstaubecken bis zu 50-75 cm Höhe eingelassen. Das muß selbstredend geschehen, ehe der Frost tief in den Boden eingedrungen ist, weil sonst bis zum Eintritt des Tauwetters ein Versickern in den Untergrund nicht stattfinden würde, was andernfalls jedoch selbst dann erfolgt, wenn das Abwasser oberflächlich mit einer Eisschicht bedeckt ist.

Selbst der leichteste und durchlässigste Sandboden muß, wenn er als Riesel-land benutzt werden soll, zuvor mit Entwässerungsvorrichtungen durch Rohre (Drainage) oder doch wenigstens durch offene Gräben versehen werden. Letztere

allen geritten wird, nur ganz ausnahmsweise bei außerordentlich durchlässigem Boden. In den meisten Fällen ist die Lage von Rohren unregelmäßig, zumal durch sie nicht nur eine geringe Entwässerung erreicht, sondern auch eine Verschmutzung des Grundwassers im weiteren Umkreise verhindert werden soll. Diese Rohre bestehen aus dem besten Eisenblech aus ungelagerten Ton und haben eine Weite von 8–8 cm. Am oberen Ende des Rohres wird das Wasser durch einen Schieber von 12–15 cm Weite der Vorrichtung zugeführt, welche so nach der intendierten Wasserschicht lagert. Die Rohrlänge liegt meist  $1\frac{1}{4}$ –2 m. Jedem Rohre für die Entlastung ist meistens die Formung des restigen Cuffles zur Abtönung des Wassers in der gewünschten Richtung und andererseits die Gewinnung eines möglichst hohen Feststoffes.

In hygienischer Hinsicht muß auf Grund der praktischen Erfahrung gesagt werden, daß gut angelegte und zweckmäßig beschaffene Rauschapparate nur einen Schutz gegen die Verunreinigung oder Übertragung der z. B. in den Abwässern vorhandenen pathogenen Keime bieten (vgl. S. 53). Im übrigen muß die Reinigung unter allen günstigen Voraussetzungen als das in den meisten Fällen geeignete und insbesondere auch in volkswirtschaftlicher Hinsicht empfehlenswerte Reinigungsverfahren angesehen werden. Hinweise auf Reinigung nach dieser Abwässer sind u. a. angelegt in Berlin, Charlottenburg, Klingenberg, Danzig, Breslau, Magdeburg, Braunschweig, Freiburg (Freiburg), Darmstadt, Osnabrück, Pflaumhof. Möglicherweise ist das neue Fischschäufverfahren nach Harts (vgl. S. 54) dem Rauschverfahren in volkswirtschaftlicher Hinsicht mindestens gleichwertig oder gar überlegen.

Es hängt auf die Reinigung der Abwässer ist die sog. biologische Kläraktivität der Mikroorganismen nahezu gleichwertig. Auch können werden die Abwässer durch gewaschenen Boden filtriert, doch unerbittlich dabei sehr sehr hoch nötigen jede landwirtschaftliche oder gärtnerische Nutzung des Bodens. Wenngleich auch bei diesem Verfahren Reinsaugen für den Boden durchaus erforderlich und so kann man doch auf diesem Fläche schädlich gewisse Abwasserentwässerungen reinigen. Das Verfahren hat in Deutschland durchaus noch nicht die ihm sehr gewissen Voraussetzungen (verhältnismäßig verdünnte Abwässer, geringe Boden- und Untergrundverhältnisse) gehörende praktische Bedeutung gefunden. Geplant wird u. a. in Farnenwäldern, Lückewäldern, Anlagungen, Laubwäldern, etc. (Hanswerk).

These arguments demonstrate that systems thinking and systems leadership are valuable and necessary in the 21st century.

Ein sehr ausichtsreiches Verfahren ist die Abwasserreinigung in Fischteichen nach HOFER. Wenn nicht alles darsteht, wird man darin vielleicht das beste und zugleich billigste Reinigungsverfahren der Zukunft erblicken können. HOFER hatte beobachtet, daß es nicht so sehr Bakterien sind, welche die sog. Selbstreinigung der Flüsse (vgl. S. 67) bedingen, sondern ungeheure Mengen kleinerer Tiere (Regenwürmer, Aufgüßlerchen, Müsslerchen, Kriech-, Insekten u. s. w.), die wiederum einer Anzahl Fische, darunter unserem Hauptnutzfisch, dem Karpfen, als Nahrung dienen. Er kam infolgedessen auf den Gedanken, diese sog. Selbstreinigung auszunutzen, um die Schmutzstoffe in den Abwässern auf dem Umwege durch Bakterien und niedere Tierwelt in Fischfleisch umzuwandeln. Er legte deshalb Fischteiche zunächst in kleinem Umfange an zur Reinigung der Abwässer aus Krankenhäusern, Irrenanstalten, Klöstern, Gefangenenanstalten u. s. w. Nachdem sich hier herausgestellt hatte, daß sein Verfahren grundsätzlich richtig ist, konnte er im Jahre 1911 dazu übergehen, eine Versuchsanlage für die Abwässer einer größeren Stadt zu errichten, wozu sich ihm in Straßburg (Elsaß) Gelegenheit bot. Diese jetzt im dritten Betriebsjahre stehende Teichanlage umfaßt eine Fläche von 2 ha, in welcher die Abwässer von 4000 Menschen seitdem jahraus und jahrein untergebracht werden. Dazu waren gewisse Bedingungen im Bau der Teiche und in der Verdünnung der Abwässer zu erfüllen, um Fäulnis zu verhindern; denn faulende Substanzen sind das gefährlichste Gift für die kleinen Lebewesen, die in den Teichen arbeiten. Sonnenlicht und Sauerstoff sind die wirksamsten Unterdrücker der Fäulnis, darum dürfen die Teiche nicht zu tief angelegt werden, damit die Sonnenstrahlen möglichst bis zum Grunde des Wassers eindringen können; darum müssen die Teiche auch mit Unterwasserpflanzen besetzt sein, die reichliche Mengen Sauerstoff abgeben. Ferner müssen die Abwässer auch richtig verdünnt sein, damit die Kleintierwelt nicht darin erstickt. Es muß also genügend reines Wasser verfügbar sein, um die Teiche zum ersten Male füllen zu können und um die Abwässer ungefähr auf ihre doppelte Menge zu verdünnen. Auch müssen diese an vielen Stellen eingeleitet werden, und der Teich mußte eine länglich-rechteckige Form erhalten, damit sich keine toten Winkel bilden können. Während des bald dreijährigen Betriebes ist nach einem Vortrage, den Professor HOFER am 16. März 1913 in der Generalversammlung des Bayerischen Landesfischereivereines<sup>1</sup> hielt, in der Straßburger Anlage niemals Fäulnisgeruch, über den sich die Anwohner auch sofort beschwert hätten, beobachtet worden. Die Selbstreinigungskraft der Teiche erwies sich als eine ganz vorzügliche. Das Abwasser, welches noch mit 50% der Schweb- und Sinkstoffe beladen in die Teiche eintritt, ist beim Auslaufe so klar, daß es eine Durchsichtigkeit von 2 m besitzt, was gutem Bachwasser entspricht. Die gelösten zuckerartigen Stoffe sind vollständig verschwunden, die stickstoffhaltigen bis auf 20%. Dieser Rest ist aber nicht fäulnisfähig, so daß die gereinigten Abwässer ohne Bedenken jedem Wasserlaufe zugeführt werden können. Ebenso deutlich ist die Abnahme der Bakterien; während davon beim Einlaufe in einem Kubikzentimeter durchschnittlich 10 Millionen gezählt werden können, sind sie beim Ablaufe auf 5000–10000 reduziert. Auch mit den wirtschaftlichen Ergebnissen kann man zufrieden sein. Die Teiche wurden besetzt mit Karpfen, Schleien und Regenbogenforellen. In einem Jahre wurde ein Gesamtzuwachs von 10 Zentner auf 1 ha erzielt. Die Karpfen waren mit einem Durchschnittsgewicht von  $1\frac{1}{2}$  kg im Frühjahr eingesetzt und mit einem Gewichte von 2–3 kg im Herbst abgefischt worden. Aber nicht nur Fischfleisch lieferten die

<sup>1</sup> Regensburger Anzeiger vom 5. April 1913.

Teiche. Wenn auch die Unterpflanzen-Schichten ein waldiges Gerd in dem ganzen Betriebe bilden, so giebt das nicht das Bild einer Pflanzung, die über die Wasser lagert oder auf dem Wasser schwimmt. Teiche stoffen sich aber nicht so und an den Teichen em. und die Algen waren es die Wasserpflanzen, die bald die gütigen Teiche überlegen, das Wasser von Licht und Luft absperrten und dadurch eine sinnliche Gefahr für das ganze Verfahren wurde. Um die Linsen mit zu entfernen, wurden Polynomen in die Teiche gegeben, die schnell durch aufnahmen, und diese selbst ohne weitere Fütterung so stütlich besaßen, daß sie schnell zum guten Einnahmequelle wurden, indem gleiche bei 2 bis 4-5 Zentner hundert Kisten verfertigt werden konnten. Eine dritte Einnahmequelle sollte das Floss der, welches auf den Teichflächen spitz besaßen, und mit dem durch die Flossblätter wurde für welche in Ströben ein guter Markt vorhanden ist. Als besondere Vorzug seines Verfahrens gegenüber Rosellstein (vgl. S. 52) wird hervorhoben, daß letztere nur auf stochastischen Boden Teichflächen setzen können, während die Teichfläche auf allen Böden anlegen lassen. Dieser können mit 1 bis 2 Hektar die Abwasser von nur 200 Personen genutzt werden, während Fischteiche die stochastische Menge verschicken. Ermannt durch die besaßen, wenn Ercoles bei 20 bis 30 Hektar Ströben zwischen einrichten, sind Fischteichanlagen von 100 bis 1 Hektar zu bauen. Es sollen nur noch vorher Vorstudie darüber angestellt werden, um nicht stochastische stochastische und stochastische bei auf das äußere schwer stochastische Floss in die Teiche gegeben werden können. Es ist hat sich gezeigt, daß die 50% mechanische Verunreinigung, welche der Abwasser enthalten, bei 100% aufgereinigt werden. Man wird mit Recht gespannt sein dürfen auf die weitere Entwicklung dieser Verfahren!

Bei den künstlichen biologischen Verfahren wird das Abwasser nicht durch geschwommenen Boden filtriert, sondern durch künstlich aufgeschichtete, grobkörnige Materialien (Kalk, Tonstein, Braunkohle, Ziegelsteinbrocken u. a. m.) geleitet, bzw. in diesen in noch zu beschreibender Weise behandelt. Die aus diesen Materialien hergestellten Körper werden „biologische Körper“ genannt. Die vielen verschiedenen Ausführungsarten bilden alle unter die beiden grundsätzlich voneinander verschiedenen Formen, welche man als „Füllverfahren“ bzw. „Tropfverfahren“ bezeichnet. Bei letzteren baut man „Füllkörper“ beschreiben „Tropfkörper“. Beide Verfahren müssen erst an sich als gleichwertig angesehen werden, jedes derselben hat auch seine besonderen Vorzüge, aber in der Praxis geht man doch mehr und mehr zum Tropfverfahren über und baut das Füllverfahren nur noch, wenn besondere örtliche Verhältnisse oder auch die Art des Abwassers das zuträglich machen. Mit der künstlichen biologischen Reinigung des Abwassers erreicht man in physikalischer und chemischer Hinsicht genau dasselbe, was mit dem natürlichen biologischen Verfahren. Man entfernt die mit dem mechanischen Verfahren (vgl. S. 50) nicht zu beseitigenden Mengen Feinschlamm bis auf Spuren (leichter Schlamm) vollständig und führt die organischen flüchtigen Stoffe in stochastischen Körper über, wobei dem Abwasser jede Fäulnisgefahr genommen und sein Sauerstoffverbrauch (Sauerstoffverbrauch) um 80-90% oder mehr verringert wird. Das erreicht man mit möglichst weitgehender mechanischer - stochastischer - Vorreinigung, indem man beim Füllverfahren die Füllkörper mit dem vorgereinigten Abwasser bis zur Ausfüllung des gesamten Porosenvolumens

Wie aus dem Protokoll der Sitzung hervorgeht, hat er eine stochastische Beschreibung und Beschreibung des Verfahrens bei 100% nicht stochastische. Es steht nur eine stochastische in der Sitzung (1913).

schnell anfüllt, das Abwasser einige Zeit (1–2 Stunden) darin stehen und es dann weiter ablaufen läßt, was ein gleichzeitiges Durchsaugen von Luft zur Folge hat. Die Füllkörper müssen dann mehrere Stunden (2–4 Stunden) leer stehen, die man sie wieder benutzt (Luftungsperiode), während welcher Zeit sie noch frische Luft aufnehmen, was man durch zweckmäßige Bauart weitgehend zu fördern hat.

Beim Tropfverfahren läßt man das Abwasser fortgesetzt durch die Körper hindurch tropfen. Dabei kommt es auf möglichst feine Verteilung des Abwassers in einzelne Tropfen an, die regenförmig auf den Körper und dann in diesem von einem Stück des Körpermaterials auf das andere fallen, bis sie sich im tiefsten Punkte des Körpers wieder zu dem abfließenden gereinigten Abwasser vereinigen. Das Durchtropfen des Abwassers durch den Körper vollzieht sich innerhalb weniger Minuten. Es wirkt auf den Laren geradezu verblüffend, wenn er das oft stark trübe, obersiedende Abwasser auf den Tropfkörper fallen und es nach kurzer Zeit als fast klares, nahezu geruchloses und jedenfalls seines fauligen Geruches vollständig beraubtes Wasser den Körper wieder verlassen sieht. Bei beiden Verfahren dauert es einige Zeit, bis die Körper sich eingearbeitet haben. Je nach der Jahreszeit, dem Abwasser u. s. w. beträgt die Einarbeitungszeit 1–2 Monate und mehr. Während dieser Zeit bildet sich eine schleimige Haut um jedes einzelne Teilstück (Schlacke u. s. w.) des Körpermaterials. Diese Haut, welche neben Bakterien und anderen Organismen auch Enzyme (Diastase, Pepsin u. a. m.) enthält, ist für die erfolgreiche Reinigung ebenso unentbehrlich, wie die zahlreichen Lebewesen pflanzlicher und insbesondere tierischer Art, darunter Regenwürmer, Fliegenlarven, Spinnen u. s. w., welche sich zwischen den Teilstücken des Körpermaterials in ungeheurer Menge ansiedeln und übrigens, wie die Schmetterlingsmücke, in der Umgebung gleichzeitig stark belästigend wirken können. Die Kräfte, welche die Reinigung bedingen, unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den bei der Selbstreinigung der Flüsse (vgl. S. 67) wirksamen, nur scheint es, als ob der reichlichen Zufuhr von Luft-sauerstoff bei der künstlichen biologischen Reinigung größere Bedeutung beizumessen ist. Beim Fullverfahren schickt man das Abwasser je nach seiner Art und dem erwünschten Reinheitsgrade entweder nur durch einen oder auch hintereinander durch mehrere Körper. Man spricht dann von einstufigen, zweistufigen oder auch dreistufigen Anlagen. Beim Tropfverfahren wendet man in der Regel nur das einstufige Verfahren an, schickt aber das gereinigte Abwasser hinterher noch durch ein Schönfilter aus Sand, um ihm die letzten Reste ungelöster Stoffe oder richtiger die bei den Reinigungsvorgängen entstandenen unlöslichen humusartigen Stoffe zu nehmen, wenngleich sie nicht mehr fäulnisfähig sind. Vielfach reinigt man sie auch hinterher statt durch Schönfilter nach dem Rieselfverfahren, wozu man bei städtischen Abwassern auf 2500–3000 Einwohnern etwa 1 ha Land benötigt.

Wie bereits erwähnt, ist schon mit Rücksicht auf die Gefahr einer vorzeitigen Verstopfung der Körper eine möglichst weitgehende Beseitigung der ungelösten Stoffe des Abwassers vor Beschickung der Körper durchaus erforderlich. Vielfach behandelt man das mechanisch mehr oder weniger vorgereinigte Abwasser erst noch in sog. Faulanlagen, in welchem sich der größte Teil des Feinschlammes absetzt und die gelösten organischen Stoffe einer gewissen Zersetzung (Ausfäulung) unterliegen. Faulräume sind so groß anzulegen, daß sie höchstens einmal im Jahre (im Winter) von dem angesammelten Schlamm entleert zu werden brauchen. Letzterer unterliegt während der Lagerung in den Faulräumen einer weitgehenden Zersetzung durch Ausfäulung, wobei ein Teil seiner fäulnisfähigen Stoffe in Lösung oder in Gase übergeführt wird. Nimmt schon dadurch das Volumen des Schlammes

ab, so geschieht das in noch höherem Maße, indem, daß der Schlamm gleichmäßig wasserförmig wird. Es reicht zwar schon Herabsetzungen von 1000 Fußprozent in-  
soweit die ihm anhaftenden feinsten Abwässer auch feilig, verliert aber diesen Flies-  
sack beim Lagern an die Luft sehr rasch und gerät dann mehr fadenförmig  
Gerinnende als Abwässerschleim. Deshalb muß Feuchtigkeits der Abwässerschleime so,  
die sich auf dem Abwasser nicht selbst bei zu  $\frac{1}{2}$  der Mächtigkeit des Faulsackes bilden.  
Die gelösten organischen Stoffe werden unter Aufwirbeln ständiger Fäulnis (Re-  
duktion) in den Faulräumen teilweise abgebaut. Der Permanganatverbrauch nimmt  
dabei von 25 bis 15 g ab. Das angesetzte Abwasser wird dann getrennt in  
Fall oder Tropfverfahren gereinigt. Unter Umständen kann es jedoch auch einer  
weiteren Abwasser werden. Es wird dann in Vorflut Röhren geschickelt gemacht  
(vgl. Selbstreinigung S. 67) als im frischen Zustand. Im neuen Abwasser ange-  
halten, sonst aber nicht gereinigten Abwasser kann jedoch selbst bei großem  
Wasserreichtum der Vorflut nur ganz ausnahmsweise die Verfrage kommen, an-  
sondern günstige Verhältnisse unterhalb der Einlaufstelle des sauren. Ob der  
sichere Auslauf der nach dem Fall oder Tropfverfahren zu gereinigten Ab-  
wasser angewandt ist oder nicht, muß in der Regel von Fall zu Fall beurteilt  
werden. Grundsätzlich kann gesagt werden, daß z. B. die nach sehr langwierigen  
Abwasser aus Schlammföten sich nach gründlicher Ausfällung selbst reinigen  
lassen, während die an Sulfidhydrates reichen, leicht zur Säurebildung neigenden  
Abwasser (z. B. aus Brauerei, Zuckerfabriken, Brennereien, Fischverarbeitung,  
Molkereien u. a. m.) im anaeroben Zustande verbleiben, bis überhaupt noch  
mehr nach einem der künstlichen biologischen Verfahren zu reinigen sind. Sie  
müssen so frisch wie nur irgend möglich auf die Köpfe (S. 57) geleitet werden.

Fast alle Abwasser mit organischen auflöslichen Stoffen können nach einem  
der beschriebenen biologischen Verfahren soweit gereinigt werden, daß ihnen  
ihre Fäulnisfähigkeit genommen, daß ihr Permanganatverbrauch auf filtriertes Ab-  
wasser bezogen, um 50 bis 100 vermindert wird und daß sie — praktisch ge-  
nommen — fast und von unlöslichen Stoffen. Das schließt aber nicht immer aus,  
daß die so gereinigten Abwasser im Vorflut noch zu gewissen nachteiligen Ver-  
änderungen des Wassers, zum Wachstum von Pilzen und Algen u. a. Veranlassung  
geben, wenn die abgeleitete Abwassermenge sehr groß und der Vorflut wasserarm  
ist. Bei einer mindestens 10-fachen Verdünnung kann man aber unter allen  
Umständen damit rechnen, daß derartige nachteilige Folgen im Vorflut nicht  
mehr in überaus beträchtlicher Menge auftreten. Hier nach einem der biologischen  
Verfahren zu reinigenden sauren Abwässern können die mikrobiellen Abwasser  
organischer Art, abgesehen von den oben (S. 11 bis 47) angegebenen Ausnahmen, einge-  
leitet werden. Überwogen so sehr industriellen Städten dieser Abwasser, so ist  
von Fall zu Fall zu prüfen, ob für einen Fall derselben vor der Einleitung in das  
öffentliche Kanalsystem besondere Vorbehandlung erforderlich wird.

Nach meinen Erfahrungen lassen sich Knochensauren aus Papierfabriken  
aller Art auch nach starker Verdünnung biologisch nicht in befriedigender Weise  
reinigen. Von anderer Seite ist mir gelegentlich über ganz günstige günstige Er-  
fahrungen berichtet worden.

Besüglich der sauren Knochensauren aus Papierfabriken, die nach dem  
Säureverfahren arbeiten, muß vor der Säure eingelegt werden, nicht selbst das Re-

<sup>1</sup> Es sei hier nur kurz erwähnt, daß bei derartigen von papierfabriken Knochensauren, Abwasser-  
reinigung von starker und gewöhnlicher Natur, von Dr. Ing. Hermann Schmidt, 10. 11. der  
Bauingenieur, von der Königlich Preussischen für Wasserbau und Abwasserreinigung in  
Berlin, 1909, Seite 100.

fordern geforderten Neutralisation mit Kalkmilch dringend gewarnt werden. Sie hat man am vollständigsten durch Heranziehen.

Es ist das darauf zurückzuführen, daß die Kalkmilch in erster Linie mit den organischen Säurearten der Kuchlerlaugen Umsetzungen verschiedenster Art eingeht, ohne die sog. freie schweflige Säure zu binden. Man kann selbst so viel Kalkmilch zusetzen, daß eine abgegrenzte alkalische Reaktion entsteht, und dann nach einigen Tagen beobachten, daß wieder saure Reaktion eingetreten ist. Will man deshalb die schweflige Säure wirklich chemisch an Kalk mittels Kalkmilch binden, so muß man davon einen ganz gewaltigen Überschuß anwenden, ein Verfahren, das nicht nur viel Geld kostet, sondern auch weitaus in erster Linie die schweren Verunreinigungen mancher Wasserläufe infolge Einkitens von Kuchlerlaugen an solchen Orten veranlaßt hat, wo nur ein kleiner Bach mit einer zu hinreichenden Verdünnung der Kuchlerlaugen gänzlich unzureichenden Wassermenge zur Verfügung stand. Durch Vermischung dieser Kuchlerlaugen mit sämtlichen Waschwässern läßt sich bei Benutzung nicht zu weicher Brauchwasser schon meist nahezu alle Säure neutralisieren. Der Rest ist im Vorfluter jeder Art unschädlich.

Die Kosten der biologischen Reinigung sind natürlich je nach der Art des Abwassers und den örtlichen Verhältnissen sehr verschieden. Für städtische Abwasser möge folgende Zusammenstellung aus dem V. Bericht der Königlich englischen Kommission für Abwasserbeseitigung (1908) einen ungefähren Anhaltspunkt geben. Danach betrugen die jährlichen Kosten der Reinigung<sup>1</sup>:

	bei Tropfkörpern	bei Füllkörpern	bei Landberieselung
für 1 cbm Abwasser . . . .	M. 1,88—2,24	M. 2,53—3,28	M. 1,04—3,21
„ 1 Einwohner . . . . .	„ 0,07—1,22	„ 1,37—1,80	„ 0,57—1,78

Billiger als alle anderen dürfte das HOTTSCHE Fischteichverfahren werden. Man wird darüber aber erst Erfahrungen aus dem Großbetriebe abwarten müssen.

Die Beseitigung des bei der Abwasserreinigung gewonnenen Schlammes bietet vielfach sehr große Schwierigkeiten. Zwar ist er als wertvolles Bodenmeliorationsmittel anzusehen, zumal er auch noch gewisse Mengen der wichtigsten Pflanzennährstoffe enthält, aber diese Art restloser Beseitigung des nicht weiter verarbeiteten Schlammes kommt eigentlich nur für Rieselfelder und unter Umständen für biologische Anlagen mit Faulräumen in Betracht, da in den meisten anderen Fällen örtliche und wirtschaftliche Hindernisse entgegenstehen. Wo der frische Schlamm auf diese Weise nicht beseitigt werden kann, muß er erst durch Wasserentziehung verarbeitet werden. Das kann bis zu einem gewissen Grade durch Ausbreiten auf durchlässigem Boden erreicht werden. Das Verfahren ist aber mit mancherlei Schwierigkeiten und außerdem mit Belästigungen durch üblen Geruch, Fliegen u. s. w. verbunden. Besser ist schon das Pressen, was vielfach aber nicht ohne Zusatz von Kalk möglich ist, in welchem Falle wiederum das Verbrennen auf Schwierigkeiten stößt. Neuerdings ist es SCHAFFER-TER MEER gelungen, den Schlamm durch Ausschleudern so weit zu entwässern, daß der Wassergehalt bis auf 72,5% heruntergedrückt wurde. Solcher Schlamm läßt sich verfeuern. Eine solche Vorrichtung ist in Harburg a. E. im Betriebe. Auch der entwässerte Schlamm wird am zweckmäßigsten zu Düngezwecken benutzt, doch ist es in den meisten Fällen schwer, dafür von den Landwirten noch Geld zu erzielen. Eine günstige Lösung ist es schon, wenn die Landwirte den entwässerten Schlamm unentgeltlich abholen.

<sup>1</sup> Vgl. Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwasser, von J. KÖNIG, Berlin 1911, S. 31.

Die Versuche, aus dem Schlamm zunächst das Fett zu gewinnen, sind zwar technisch gelungen, nach den bisherigen Erfahrungen aber wirtschaftlich nur ganz ausnahmsweise dort durchführbar, wo industrielle Abwässer mit großem Fettgehalt (Wollwäschereien) für sich allein oder in städtischen Abwässern doch in großer Menge in Frage kommen. In Kassel hat man jahrelang den mühsam gepressten und dann mit Dampf bis auf 30% Wassergehalt getrockneten Schlamm der gesamten städtischen Abwässer entsezt. Demu Extraktion mit Benzol wurden darauf 8 bis 25% (im Mittel 15%) Fett gewonnen. Für 100 kg desartigen Schlamm wurde ein Preis von 30 M. erzielt. Der Betrieb ist infolge seiner mangelhaften Rentabilität wieder eingestellt. Trotz dieses Mißerfolges beschäufte man sich in Dresden daran, unter allerdings offensichtlich günstigeren Vorbedingungen, wieder mit Versuchen zur Schlammreinigung, benutzte dazu aber nicht Benzol, sondern Trichloräthylen, eine nicht feuergefährliche Flüssigkeit, welche gleichzeitig auch den entsezten Schlamm geruchlos machen soll, was für den Transport von mahl zu unternehmender Bedeutung sein würde. Nach Angaben von F. L. C. A. ist das Arbeitsvergehen bei diesem von W. Müller-Wiss. ausgearbeiteten Verfahren folgender:

Die mit rund 82% Wassergehalt von den Separationsmaschinen kommenden Schmutzstoffe werden in kleinen Kippkorn von je 0,4 cbm Inhalt einem trichterförmigen Behälter zugeführt, aus dem sie durch einen Verteiler und eine Transportschnecke in gleichmäßig kontinuierlicher Menge nach dem ein Glasmaß hinter stehenden, durch Dampf erhitzten Trocknungsapparat befördert werden. In diesem werden sie durch ein Rührwerk unter beständigem Wenden in einem Gegenstrom erhitzter Luft so langsam vorwärts bewegt, daß sie beim Austritt aus der Trocknungskammer nur noch ungefähr 20% Wassergehalt besitzen. Die aus den Rückständen verdampfende Feuchtigkeit muß entweder in den Schornstein oder in die Kesselheizung geleitet werden, um Geruchsbelästigungen der Umgebung zu vermeiden.

Vom Trockner aus werden die Stoffe durch einen Elevator drei Stockwerke hoch gehoben und mittels Schnecke in zwei große, je 4 cbm fassende Sammelbehälter verteilt. Unter diesen stehen die beiden Extraktionsapparate von gleichem Fassungsraum. Diese werden in wechselnden Arbeitsrichtungen beschickt und entleert. Ersteres erfolgt aus den darüber befindlichen Sammelbehältern mit Hilfe von Drehschiebern, letzteres durch Transportschnecken in die von der Entseerungsöffnungen gefahrenen Kippkorn.

Nach Füllung eines Extraktionsapparates mit den getrockneten Rückständen wird die Zuleitung von dem höherstehenden Trichloräthylen-Behälter geöffnet, so daß sich alle Zwischenräume der Rückstände mit der leitenden Flüssigkeit füllen. Nach erfolgter Einwirkung wird die leitfähige Flüssigkeit nach der tieferliegenden Destillierblase abgelassen. Gleichzeitig wird mittels einer Dampfsäugpumpe Trichloräthylen aus dem Behälter nachgedrückt, bis auch das letzte Fett gelöst ist. Dies soll binnen 4 Stunden erreicht werden, worauf die Leertungen eingestellt werden. In der 5 cbm fassenden Destillierblase wird durch Erhitzen mittels Dampfes alles Trichloräthylen verdunstet, sodann in einem über dem Behälter stehenden, mit Wasser gekühlten Kondensator wieder niedergeschlagen und in den Behälter aufgenommen. Der ganze Prozeß geht in einem nach außen vollständig abgeschlossenen Kreislaufsystem von sich, so daß erhebliche Verluste an Trichloräthylen durch Verdunstung u. s. w. ausgeschlossen erscheinen.

Die geringen in den extrahierten Rückständen noch zurückgebliebenen Mengen von Trichloräthylen werden durch einen von oben eingeführten Kolben ausgemittelt.

<sup>1)</sup> Fortsetzung des Trichloräthylen-Verfahrens von F. L. C. A. vom 22. November 1912.

unteren und gleichzeitig im Kondensator niederschlagen. Für diesen Zweck ist auch ein Glashofball von 30 cm Inhalt mit einem Hohlstrichrotationsglobe und den erforderlichen Anschlüssen vorgesehen. Auch der Kohlenätherstrom bildet einen selbst in sich geschlossenen Kreislauf, um Verluste an Kohlenäther nach Möglichen zu vermeiden. Diese Nachbehandlung der Stoffe erfordert weitere 2 Stunden. Bei Beurteilung der Ergebnisse der Dredger Versuchsanlage darf aber nicht übersehen werden, daß man dort mit Rücksicht auf den Wasserreichtum der Erde in der Lage ist, die Abwasserreinigung auf das Durchfließen von Sandfängen, Fettfängen, Grobrechen und Separatorscheiben zu beschränken, während man den Feinschlamm mit ablaufen läßt. Infolgedessen wird nur etwa die Hälfte aller ungelösten Stoffe aus den Abwässern zurückgehalten, die infolge ihrer gröberen Beschaffenheit nur einen Wassergehalt von etwa 82 % aufweisen. Von je 100 cbm dieser Rückstände stammen rund 14 cbm aus den Sandfängen, 8 cbm aus der Vorreinigungsanlage und 78 cbm von den Separatorscheiben. Die Versuchsergebnisse dürfen daher nicht ohne weiteres auf Verhältnisse in Orten an kleineren Vorflutern übertragen werden, schon weil man bei Mitgewinnung des Feinschlammes ungleich größere Kosten für Schlamm Trocknung aufzuwenden hat. In solchen Fällen gewinnt man nämlich einen Schlamm mit etwa 92 % Wassergehalt, aus dem also zur Gewinnung der gleichen Menge Schlamm von 20 % Wassergehalt nahezu die dreifache Wassermenge zu verdampfen ist. Will man nämlich 100 kg Schlamm mit 20 % Wassergehalt gewinnen, so gebraucht man dazu entweder 445 kg Schlamm mit 82 % Wassergehalt, aus welchem 345 kg Wasser zu verdampfen sind, oder 1000 kg Schlamm mit 92 % Wassergehalt, aus welchem 900 kg Wasser zu verdampfen sind. Es kommt also alles auf den Wassergehalt des Rohschlammes an.

Auch in Elberfeld steht die Inbetriebsetzung einer größeren Versuchsanlage zur Entfettung des Schlammes anscheinend bevor.

Während man die Entfettung des Schlammes durchweg immer nur mit Rücksicht auf Haltbarkeit und Transportfähigkeit vorgenommen hat, weil der Absatz des Rohschlammes auf Schwierigkeiten stieß, hat man neuerdings versucht, das direkt aus den Abwässern durch Benutzung von Fettfängern (S. 50) gewonnene Fett um seiner selbst willen weiter zu verarbeiten. Man hat z. B. in einzelnen Häusern, aus deren Küchen besonders fettreiche Abwasser abfließen, wie in Hotels u. s. w., KREMLERSCHE Fettfänger eingebaut und geglaubt, die so gewonnenen sehr fettreichen Massen verwerten zu können. In Frankfurt a. M. ist dies in größerem Umfange zur Ausführung gekommen. Dabei hat sich jedoch ergeben, daß der Masse zu große Mengen leicht fäulnisfähiger Substanzen beigemischt waren, so daß sie rasch in Gärung übergingen, üblen Geruch verbreiteten und das Fett minderwertig machten.

Neuerdings ist ein Fettfänger (System SCHILLING) konstruiert, der angeblich gestatten soll, lediglich Fett zu gewinnen, während der Schlamm fortgespült wird. Ein solcher Fettfänger für täglich 10000 cbm Abwasser ist seit Ende 1912 auf den Charlottenburger Riesefeldern versuchsweise aufgestellt. Auch in Hamburg und Zürich sind zurzeit Versuche größeren Umfanges mit solchen Fettfängern, die dort aber an einzelne Häuser (Hotels u. s. w.) angeschlossen sind, im Gange.

Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, es soll aber auf diese Weise gelungen sein, das Fett in solcher Beschaffenheit zu gewinnen, daß man es ohne Extraktion nur durch Kochen und mechanische Reinigung so verarbeiten kann, daß es zur Seifenfabrikation geeignet ist und einen Verkaufswert von etwa 50 M. für 100 kg aufweist.

Selbst wenn gegen Erreichen des Fettgewinns auf diese Weise nicht genügend sich würde zu wäre, so ist indessen doch für eine nachfolgende biologische Reinigung des Abwassers der große Vorteil vorhanden, daß durch das Fett keine Verstopfung des Poren mehr hervorgerufen werden kann, was namentlich bei einfachen biologischen Kläranlagen (S. 37) von großer Bedeutung ist.

Wo eine Unterbringung des gewaschenen Schlammes in Dampferkessel nicht zu erreichen ist, kommen Verbrennung oder Erzeugung in Briketts. Der Gehalt an Trockenmasse sollte für Verwertungszwecke 40% betragen, was durch Pressen nicht immer zu erreichen ist, so daß Nachtrocknung an der Luft oder in Trockenanlagen erforderlich wird. Am besten trocknet sich der beim Kondensationsfaktum gewonnene Schlamm am besten. Außerdem versucht man auch den Schlamm durch Folieren zu bewässern. In Berlin soll die Trocknung völlig gelungen sein! Dort wird der Schlamm zunächst durch Pressen zu einem Trockengehalt von etwa 20% entwässert, darauf unter Verwendung der Abfälle von Enteisern bis auf 90–95% Trockengehalt getrocknet und dann als Koksstücke in Röhren bei Temperaturen von 600 bis 700° trocken destilliert, wobei man im Verlaufe von 2½ Stunden aus 100 kg Schlamm 23,8 ccm Gas erhalten soll. Zusammensetzung und Heizwert dieses Gases sind nahezu dieselben wie bei gewöhnlichem Steinkohlengas. Bei dem Prozeß gewinnt man außerdem aus 100 kg Schlamm 0,96 kg Ammoniak (d. h. ihrer ist viermal so viel) wie bei Koks! und 67 kg Ammoniak-sogen Koks mit einem Heizwert von 2300 W. E. Da diese im Koks-Verfahren-Wärmemenge zur Trocknung des Schlammes nicht völlig hinreicht, sind auf 100 kg Schlamm noch 2 kg billige Kohle erforderlich. Immerhin ist der durch Gas und Ammoniak erzielte Gewinn so groß, daß die städtischen Anlagen zur Abwasserreinigung fast völlig amortisiert werden, ganz abgesehen davon, daß die sonst so häufige Frage der Beseitigung des Schlammes in hygienisch einwandloser Weise gelöst erscheint. Täglich werden etwa 37 Tonnen Schlamm entgast und daraus 8190 ccm Gas sowie 273 kg Ammoniak gewonnen. Bei Beurteilung dieses ziemlich zukunftsreichen Verfahrens darf nicht außer acht gelassen werden, daß die Abwässer der Stadt Berlin sehr schlammreich sind, daß ferner der Schlamm sehr stickstoffreich ist und einen außergewöhnlich hohen Gehalt an verbrennlichen Stoffen aufweist, da ihm sehr große Mengen Abwasser aus industriellen Betrieben, insbesondere aus Textilmäslereien beigemengt sind.

Für diejenigen Abwässer, welche nach ihrem Ursprunge als infektiösvielleicht anzusehen sind (S. 33 bis 40), müssen unter Umständen eine Desinfektion unterworfen werden. Das gilt insbesondere für die mit oft mechanische oder chemisch-physikalische Wege oder auch nach einem der künstlichen biologischen Verfahren zu reinigenden oder schon gereinigten Abwässer, während man bei ordnungsgemäßer Benützung an sich beachtbarer Rieselfilter nach den bisherigen Erfahrungen ohne solche Desinfektion auskommen kann, wenigstens die Beseitigung aller pathogenen Bakterien während der Reifung, wenn man sich bei noch auch mit Sicherheit angenommen werden kann. Erst langjährige Erfahrungen ist Erfahrung aber noch normal) der Ausbruch einer Epidemie auf dem Boden von Rieselfiltern unüberwindlich gewesen. Städtische Abwässer brauchen im übrigen aber nur desinfiziert zu werden zu Zeiten ausgebrochener Epidemien.

Einzeln pathogene Keime in einem sonst ordnungsgemäß gereinigten Abwasser üben fast auch ohne besondere Desinfektion in epidemischen Bedenken keinen

<sup>1</sup> Vgl. Meyer – von und über die Abwässer von Dr. W. Schwab, Verlag Walter Teubner, Stuttgart 1911, S. 26. Dezember 1911.

Anlaß geben. Für es gilt vielmehr, was oben (S. 36) über den sich unter den Bakterien abspielenden Kampf eine Darin gesagt wurde, zumal nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden darf, daß sie sich in den Wasserläufen kaum vermehren können, dann vielmehr schon nach wenigen Tagen absterben. Immerhin wird man angesichts der heutigen Verhältnisse unter allen Umständen davon festhalten müssen, daß jedes Oberflächen- oder Grundwasser von dem Augenblick an, wo es bewohnte Gegenden durchläuft, bis zu seiner Mündung jederzeit als infektionsverdächtig anzusehen ist und deshalb in keinem Falle im rohen Zustande getrunken werden darf. Diejenigen Städte und Ortschaften, welche zur Deckung ihres Trinkwasserbedarfs noch auf Flusse angewiesen sind (z. B. Magdeburg, Hamburg, Altona, Bremen) haben deshalb für eine sichere Beseitigung etwaiger pathogener Keime Sorge zu tragen. Das läßt sich bei rationeller Anwendung moderner Sandfiltration in der Regel auch ohne Benützung besonderer Desinfektionsmittel erreichen. Da wo die Desinfektion der Abwasser wegen ihres infektiösen Charakters vor der Ableitung in Gewässer gefordert werden muß, braucht man die Abwasser durchaus nicht zu sterilisieren. Es genügt vielmehr eine Abtötung der pathogenen Keime, was am sichersten und billigsten durch Zusatz von Chlorkalk zu erreichen ist, u. zw. genügt auf je 1 *cbm* mechanisch vorgereinigten Abwassers im allgemeinen eine Menge von 0,1 *kg* Chlorkalk, sofern man die Einrichtungen so trifft, daß diese Chlorkalkmenge mindestens 2 Stunden uneingeschränkt einwirken kann. Bei besonders konzentrierten Abwassern oder auch bei solchen, welche erhebliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufweisen, muß man größere Mengen Chlorkalk anwenden u. zw. bis zu 0,3 *kg* bei 2stündiger Einwirkungsdauer auf 1 *cbm* Abwasser. Ist das Abwasser nicht sorgfältigst von der Hauptmenge seiner ungelösten Bestandteile befreit, so verbraucht man größere Chlorkalkmengen. Bei Benützung biologischer Anlagen kann man die Desinfektion des Abwassers vornehmen, ehe man es auf die Körper (S. 57) schickt, da die überschüssigen Chlorkalkmengen nach den sorgsam und eindeutigen Versuchen DUNBARs schon in der obersten Schicht dieser Körper oxydiert werden, ohne dabei deren Leistungsfähigkeit nennenswert herabzusetzen. Desinfiziert man gereinigte Abwasser erst kurz vor ihrer Ableitung in Wasserläufe, so muß man die überschüssigen Chlormengen besonders beseitigen, z. B. durch Zusatz von Ferrosulfat. Mengenverhältnisse sind von Fall zu Fall zu ermitteln. Andere Desinfektionsmittel sind Kalkmilch, Kupferchlorür, Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit u. a. m.<sup>1</sup> Eine regelmäßige Desinfektion größerer Abwassermengen läßt sich in der Praxis nur mit den allergrößten Schwierigkeiten und unter Aufwand ganz unverhältnismäßig großer Kosten durchführen. Deshalb kann nicht dringend genug auf die regelmäßige Desinfektion aller Abgänge solcher Personen, die an ansteckenden Krankheiten leiden, direkt am Krankenbett hingewiesen werden.

#### Reinigung der Abwasser mit vorwiegend anorganischen Stoffen.

Abwasser mit vorwiegend anorganischen Stoffen können nur ganz ausnahmsweise in städtische Kanalnetze eingeleitet werden. Diejenigen, welche Salze der Schwermetalle oder des Magnesiums (Kaliendlaugen) oder des Calciums (Soda-fabriken) enthalten, geben zu Ausfällungen Anlaß und damit zu übermäßigen Schlammablagerungen in den Kanälen. Abwasser mit größeren Mengen freier Säuren können die Kanalwandungen zerstören, doch steht ihrer Einleitung in das städtische

<sup>1</sup> Vgl. DUNBAR a. a. O. 524–562.

Kanalnetz in der Regel dann nichts mehr im Wege, wenn es vorher neutralisiert und von dem dabei anfallenden Schlamm möglichst weitgehend befreit sind. Die Neutralisation kann mit Kalkstein vorgenommen werden. Darnach ist aber unausgesetzte, sehr sorgsame Kontrolle nötig, da überschüssige Kalkmilch ebenfalls auf städtische Abwässer ausfällend wirkt. Hence ist deshalb, da, wo es dies nicht um alten große Säuremenge handelt, die Neutralisation mit Kalkwasser und der gleichzeitig eine weitgehende Versäuerung veranlaßt ist. In gleicher Weise werden übrigens auch die Abwässer mit Säuren der Schwermetalle für sich allein gereinigt. Die ausgefallenen Metallverbindungen werden dann in Abfallbecken oder Bänken von der überstehenden Lösung getrennt. Da, wo die wirtschaftlichen Verhältnisse das erlauben, können sie auch ohne vorherige Ansäuerung durch eine besondere Fällfällung der Reinigungsmengen städtischer Abwässer zugeleitet werden, u. zw. an der Stelle, an welcher die Voreinigung erfolgt. Sie wirken dann genau so, wie die sog. Chemikalien bei der chemischen Klärung (vgl. S. 54). Das sollte aber nur dann geschehen, wenn ihre Menge relativ gering ist, so daß nicht mehr als etwa 100 mg/l des Metal auf 1 Liter städtischer Abwasser kommt. Auch muß für möglichst gleichmäßige Zuleitung während der 24 Stunden des Tages Sorge getragen werden, was durch Einschaltung von Ausgleichbassins zu erreichen ist. Abwässer auf freien Säuren können den Wasserläufen unter Umständen auch ohne jede vorherige Neutralisation zugeleitet werden, u. zw. in umso größerer Menge, je höher der Gehalt des Vorfluters an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ist (vgl. S. 65 und 70). Das Säurebindungsvermögen des Flußwassers ist in jedem Falle vorher festzustellen und danach unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse und des S. 65 Gesagten die Säuremenge zu ermitteln, welche dem Fluß bei der jeweiligen Wasserführung ohne ernstliche Schädigung zugeleitet werden darf. Dabei ist zu beachten, daß mit der wechselnden Wasserführung auch das absolute Säurebindungsvermögen des Flußwassers Schwankungen oft sehr erheblicher Art aufweist. Je geringer die Wasserführung eines Flusses ist, umso größer ist in der Regel die Säuremenge, welche durch eine bestimmte Wassermenge neutralisiert werden kann. Dadurch wird ein gewisser Ausgleich gegenüber der absoluten Abnahme der Wassermenge im Vorfluter geschaffen.

Die Einleitung hat so zu erfolgen, daß eine möglichst rasche Vermischung des sauren Abwassers mit dem Wasser des Vorfluters erfolgt. Unter Umständen kann auch der geringsten Schädigung durch Anlegung einer künstlichen Mischvorrichtung mit dem Wasser des Vorfluters am Ufer vorgebeugt werden, so daß das Abwasser schon im neutralen oder doch nahezu neutralen Zustand abgeleitet wird.

Abwässer mit Säuren, der Alkalien und Erdsalzen können im eigentlichen Sinne nicht gereinigt werden. Ihnen allen (vgl. S. 43) sind gewisse Mengen unlöslicher Bestandteile beigemengt, die man durch Absinkenlassen in großen Becken zurückhält. Besonders wichtig ist das bei den Abwässern aus Industriebetrieben, sofern deren Ableitung durch eine längere Wartezeit erfolgen soll. Man muß sie in solchen Fällen selbst vor den letzten Resten Kalkmilch gewissermaßen durch Lösen gegangenen Kalkmengen durch Einleitung von Kohlensäure (Hausgas) befreien, weil sonst während der Ableitung in der Leitung selbstige Einwirkung der Kohlensäure der Luft kohlensauren Kalk abzuscheiden und dadurch die Rohrleitung bald verstopft werden würde. Im übrigen gibt es keine wirtschaftlich brauchbare Methode, das Chlorcalcium aus diesen Abwässern zu befreien, ebenso wie es eine solche für die Ausfällung des Chlormagnesiums aus den Kalkschlämmen nicht gibt. Indem Flußwasser kann allerdings unbedenklich und ohne nennbare Gefahr

gung eine gewisse Menge Chlorkalium oder Chlormagnesium zugeleitet werden. Wird die zugeleitete Menge aber zu groß, so können Nachteile verschiedenster Art (vgl. S. 67) entstehen. Den genannten Fabriken wird von den Behörden deshalb auch in der Regel nur die Ableitung beschränkter Abwassermengen je nach den örtlichen Verhältnissen und der Wasserführung der Vorfluter gestattet, worunter namentlich die für die deutsche Volkswirtschaft so bedeutsame Kaliindustrie seit Jahren schwer zu leiden hat. Alle Bemühungen dieser Industrie, die Kaliendlaugen durch Verfestigung oder sonstige Verarbeitung zu beschäftigen<sup>1</sup>, sind ebenso aus wirtschaftlichen Gründen gescheitert, wie der wiederholt aufgetretene Plan der Ableitung aller Kaliendlaugen durch eine gemeinsame Rohrleitung nach dem Meere. Letztere stößt aber auch sonst noch auf Schwierigkeiten, die bei den Erörterungen darüber bislang überhaupt noch keine Beachtung gefunden haben. Die Abwasser aus den verschiedenen Chlorkaliumfabriken haben nämlich nicht immer die gleiche Zusammensetzung. Sie können gegenseitig ausfällend wirken. So scheidet sich z. B. Chloratrium aus, sobald Steinsalzlösungen in erheblichen Mengen mit Lösungen des Chlormagnesiums zusammentreffen<sup>2</sup>, wodurch mit der Zeit Rohrverstopfungen unvermeidlich werden. Jedes einzelne Kaliwerk könnte derartiges in seiner eigenen Leitung vermeiden; eine Vielzahl solcher Werke mit gemeinsamer Leitung würde dazu aber nicht imstande sein. Weiter ist noch folgendes zu beobachten. In den letzten Jahren sind nicht nur die den Flüssen zugeleiteten Mengen Kaliendlaugen fortgesetzt gewachsen, sondern auch die Abwassermengen, welche denselben Flüssen aus Städten, aus Papierstoff-, Zucker-, Lederfabriken, Brauereien u. a. m. zufließen. Dieselben Flüsse, welche die Kaliendlaugen aufnehmen, müssen auch Abwasser mit organischen, fäulnisfähigen Stoffen in einer von Jahr zu Jahr steigenden Menge aufnehmen. Letztere würden möglicherweise bereits in diesen Flüssen einen geradezu unerträglichen Zustand hervorgerufen haben, wenn nicht das Chlormagnesium der Kaliendlaugen hier einen gewissen Ausgleich herbeigeführt haben würde. Dasselbe wirkt nämlich ausfällend auf gelöste und ungelöste organische Stoffe (vgl. S. 51) und hat dadurch erheblich zur Beschleunigung der Selbstreinigung der Flüsse von den ihnen zugeführten Stoffen dieser Art beigetragen (vgl. S. 67). Würden nun den in Frage kommenden Flüssen (Unstrut, Saale, Bode, Leine, Schunter, Oker, Aller, Werra u. a. m.) plötzlich keine Endlaugen mehr zugeleitet werden, so würde damit deren bisherige Förderung der Selbstreinigungskraft dieser Flüsse in Fortfall kommen, was möglicherweise von verderblichen Folgen sein könnte. Es gilt deshalb auch aus diesem Grunde, unter gerechter Würdigung aller Interessen, einen ausgleichenden Mittelweg zu finden.

### Ableitung der Abwasser in die Gewässer.

Von ganz vereinzelt Ausnahmen abgesehen, in welchen eine restlose Aufarbeitung möglich ist, kommt für die endgültige Beseitigung der Abwasser nur die Ableitung in Gewässer in Betracht. Durch die in den Abwassern enthaltenen Stoffe werden Beschaffenheit und Zusammensetzung der Gewässer je nach der Art und dem Verhältnis dieser Stoffe zur Wassermenge der Flüsse, Bäche, Seen, Teiche u. s. w. mehr oder weniger stark verändert, wodurch die Gebrauchsfähigkeit des Wassers entsprechend beeinträchtigt werden kann. Um dem nach Möglichkeit vorzubeugen, unterwirft man entweder die Abwasser vor ihrer Ableitung einer Reinigung, oder

<sup>1</sup> Vgl. darüber „Über die Nutzbarmachung der Kaliendlaugen“ Von Bergassessor Dr. DIETZ. Berlin 1913.

<sup>2</sup> Vgl. D. R. P. 205769, Kl. 5a vom 21. Dezember 1908 und ferner Ztschr. *Kali* 1909, S. 60.

man schränkt die Menge der ableitenden Abwasser ein. In dem einen wie in dem anderen Falle ist aber eine große Verunreinigung der Gewässer unvermeidlich. Wie bei der Besprechung der verschiedenen Reinigungsverfahren (S. 49 bis 50) gezeigt wurde, ist es durchweg aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, die Reinigung der Abwässer so weit zu treiben, daß sie wieder den Reinheitsgrad natürlicher Wässer verlassen. Das ist auch mit Rücksicht auf die noch zu besprechende Selbstreinigungskraft der Gewässer nicht erforderlich, und nach den Grundlagen des deutschen Zivilrechtes sollen auch die Flüsse ihrer natürlichen Bestimmung zufolge, zur Aufnahme und Abführung des Abwassers dienen. Die Grenze, welche dabei im Interesse der Reinhaltung der Gewässer nicht überschritten werden darf, läßt sich nicht genau festsetzen, da es sich um eine Schädigung der unterliegenden Besitzer angeschlossen muß, selbst dann, wenn diese Schädigung nur infolge eines mild gewöhnlichen Gebrauchs eintreft, den der unterliegende Besitzer von seinem Eigentum macht. Es würde dies zu einer Beschränkung des oberhalb liegenden Besitzers in seinem Eigentumsvermögen führen, die einem in einem ungerechtfertigten Ausmaß gegenüber demselben völlig ungehinderten Gebrauch seines Eigentums beanspruchenden Nachbar verletzt. Der Inhalt muß vornehmlich solche Zufälle umfassen, die im Maß des Regelmäßigen, Gemeingebrauchs nicht überschreiten, selbst wenn daraus der absolute Verschmutzungsgrad des mit fließenden Wässers zu jedem beliebigen Gebrauche irgendwer benutzbar wird. Die Frage, ob und wie weit dieser Fall überschritten ist, läßt sich immer nur nach den tatsächlichen Verhältnissen des Flusses unter Berücksichtigung der ausschlaggebenden die Beteiligten und der Verhältnisse der in Betracht kommenden Gegend beurteilen. Diese Rechtslage hat zur Folge, daß oft sehr geringfügige Verunreinigungen der Wässerung geduldet werden müssen, ohne daß die Grenzen des Gemeingebrauchs dabei überschritten werden. Nicht weniger stark kommen Verunreinigungen innerer Wasserläufe vor, welche dem Gemein abschrecken, teilweise bedingt durch unzureichende Reinigung der Abwässer infolge Anwendung mangelhafter Verfahren oder auch infolge ungenügender Ausnutzung an sich brauchbarer Verfahren zum Zwecke der Kostenersparnis, teilweise wiederum bedingt durch Ableitung so großer Abwassermengen, daß sie auf Wassermenge des aufstauenden Gewässers im schroffen Maßverhältnis stehen. Daraus entstehen oft schwere Nachteile, die noch fühlbarer wären, wenn den Gewässern an sich nicht eine große natürliche Fähigkeit zur Beseitigung der meisten verunreinigenden Stoffe eigen wäre. Man bezeichnet diese Fähigkeit als Selbstreinigung und versteht im engeren Sinne darunter das allmähliche Verschwinden löslicher organischer Stoffe durch natürliche Vorgänge. Im weiteren Sinne rechnet man auch die Abstumpfung von Säuren und die Ausfällung oder sonstige Beseitigung gewisser anorganischer Stoffe dazu. Die Selbstreinigung hat in manchen Fällen zur Folge, daß die gefährlicheren Verunreinigungen nur auf einen gewissen Strecken des Wasserlaufes bemerkbar bleiben, bzw. daß sie in Gewässern mit nur mangelhaftem Abfluß oder ohne jeden Abfluß (Seen, Teiche) nach einiger Zeit wieder verschwinden sind. Wo es sich um organische Substanzen handelt, kommt es aber auch vor, daß die Selbstreinigungskraft vollkommen und dauernd verliert wird. In solchen Fällen, die in Deutschland gar nicht so selten sind, hat man es mit einer dauernden Verunreinigung in einem das Gemeingebrauchliche weit überschreitenden Maße zu tun, die nur nach rechtlichen Niederschlägen mittels eines Stages gemildert, aber niemals ganz be-

\* Vgl. Beschreibungen der Abwasserreinigung in Potsdam, S. 116, 123, 124.

seitigt wird. Um diese Vorgänge würdigen und beurteilen zu können, muß man über die Kräfte, welche die natürliche Selbstreinigung von organischen fäulnisfähigen Stoffen bestimmen, so weit unterrichtet sein, wie das nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse möglich ist. In fließenden Gewässern spielen sich die Vorgänge folgendermaßen ab:

Leitet man einem Flusse, dessen Wasser normale Reinheit besitzt, an einer bestimmten Stelle Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen fortgesetzt in solchen Mengen zu, daß eine dem Auge deutlich wahrnehmbare Verunreinigung des Flußwassers entsteht, aber doch nicht in so großer Menge, daß dadurch das gesamte Flußwasser äußerlich den Charakter des Abwassers anzunehmen scheint, so kann man deutlich auf dem weiteren Laufe des Flusses ein mehr und mehr zunehmendes Verschwinden der Schmutzstoffe beobachten, bis schließlich das Flußwasser dem Auge wieder jenen Grad normaler Reinheit darbietet, den es oberhalb Einleitung des Abwassers aufwies. Chemische und bakteriologische Untersuchungen des Wassers zeigen, daß mit dem sichtbaren Verschwinden der Schmutzstoffe auch eine Abnahme der organischen Substanzen und des Bakteriengehaltes verbunden ist. Das Verschwinden der Schmutzstoffe erfolgt dabei meist auch dann ohne jede Geruchsbelästigung, wenn das Abwasser einen mehr oder weniger starken Fäulnisgeruch aufwies. Wird die Menge des Abwassers im Vergleich zur Wassermenge des Flusses jedoch zu groß, so nimmt man unter Umständen auf weite Strecken nicht nur keine Abnahme der Schmutzstoffe wahr, es kann vielmehr auch zu starker Geruchsbelästigung kommen. Im ersteren Falle haben diejenigen Kräfte, deren Tätigkeit man die selbstreinigende Kraft des Flusses nennt, teilweise einen mit gewissen Oxydationsvorgängen verbundenen Abbau der organischen Stoffe in einfachere Körper unter Umständen bis zur Bildung von Kohlensäure und Wasser bewirkt, teilweise haben sie diese Stoffe in lebende Organismen umgewandelt. Es sind also in der Hauptsache aus den das Wasser verunreinigenden Bestandteilen des Abwassers solche Körper entstanden, welche eine nachteilige Veränderung des Wassers nicht mehr bewirken können. Im letzteren Falle setzte dagegen unter Sauerstoffzehrung die Bildung von Schwefelwasserstoff und anderen übelriechenden Gasen ein, Erscheinungen, wie sie unter der Bezeichnung der Fäulnis bekannt sind. Diese Tatsachen sind in ihrer äußeren Erscheinung seit langer Zeit bekannt, und man folgerte daraus ganz richtig, daß zur Vermeidung der geschilderten Fäulnisercheinungen einem Flußlaufe an einer bestimmten Stelle nur eine gewisse beschränkte Menge von organischen fäulnisfähigen Stoffen zugeleitet werden dürfe. Man hatte aber weiter sehr richtig beobachtet, daß dem Flusse nach erfolgter Reinigung von neuem wieder Schmutzstoffe zugeleitet werden können, ohne daß eine Verminderung der selbstreinigenden Kraft des Flußwassers zu beobachten war, so daß er auf längerer Strecke anstandslos d. h. ohne Auftreten lästiger Fäulnisercheinungen jene Mengen von fäulnisfähigen Stoffen aufnehmen kann, die bei gemeinsamer Einleitung an nur einer Stelle zu der geschilderten Aufhebung der selbstreinigenden Kraft und zum Einsetzen von Fäulnisercheinungen geführt haben würden. Da man wiederholt Untersuchungen über die selbstreinigende Kraft schnellfließender Flüsse anstellte und hierbei zu besonders günstigen Ergebnissen gelangte, da ferner mit der größeren Strömungsgeschwindigkeit auch die Verteilung der Schmutzstoffe im Wasser beschleunigt wird, so glaubte man mit Rücksicht auf die gute Durchlüftung des Wassers solcher Flüsse, die selbstreinigende Kraft sei in der Hauptsache abhängig von einem möglichst hohen Sauerstoffgehalt des Flußwassers, eine Auffassung, welche durch die tatsächlich erfolgenden Oxydationsvorgänge eine

gewisse Mäße fand. Man mußte sich jedoch bald überlegen, daß zwar nur bei Anwesenheit gewisser Sauerstoffmengen im Fließwasser eine Selbstreinigung möglich sein, daß aber durch Oxydation mit Hilfe von Luftsauerstoff jedenfalls nicht zu erreichen war, was sich im Fließwasser in oft erstaunlich kurzer Zeit in scheinbar einfacher Weise abspielt. Es wurde deshalb von manchen Seiten die Behauptung aufgestellt, eine eigentliche selbstreinigende Kraft der Gewässer existiere überhaupt nicht, vielmehr seien es nur Vorgänge von mechanischer Art, durch welche die optisch und scheinbar auch analytisch nachweisbaren Abnahme der Schmutzstoffe erfolge. Als solche Vorgänge nannte man die Verdünnung, die mechanische Zerkleinerung und vor allen Dingen die Sedimentierung. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Bakteriologie fand man nun immer wieder, daß der gegenwärtig fast Einseitigkeit vom Abwasser als verdünntem, beseitigtem Fließwasser an Bakterien sehr bald zurückging u. zw. im ungünstigen Verhältnis zu der unvollkommen und analytisch nachweisbaren Abnahme der Schmutzstoffe. Daraus entwickelte sich dann die Lehre von der schmutzgebenden Tätigkeit der Bakterien. Man nahm an, daß die Selbstreinigung der Wasserläufe in diesem Sinne in der Hauptsache auf biologischen Vorgängen beruhe. Da man bei den Untersuchungen immer wieder auf Bakterien stieß, bei deren Lebensfähigkeit sich ganz bestimmte Spaltungen abspielten (Nitrifikation, Vergärung der Kohlehydrate, Zersetzung des Harnstoffs u. s. w.), so glaubte man, damit die Vorgänge der Selbstreinigung in der Hauptsache erklären zu können, und schrieb der Wirkung des in Wasser gelösten Luftsauerstoffs nur noch untergeordnete Bedeutung bei. Die Abnahme der Bakterien mit der fortschreitenden Selbstreinigung erklärte man mit der durch letztere bedingten Abnahme der Bakteriennahrung. Diese Lehre ist in Deutschland für die Einleitung von Schmutzwässern, insbesondere von städtischen Abwässern in öffentliche Wasserläufe von grundlegender Bedeutung geworden. Es sei hier nur an die Arbeiten von PETERKOWSKY und PRASCHNITZ über die Einleitung der Münchener Abwässer in die Isar und diejenigen von CARL FRAENKEL über die Einleitung der Marburger Abwässer in die Lahn erinnert. Spätere Arbeiten, insbesondere zunächst solche von HORST<sup>1)</sup> an der Isar haben nun aber gezeigt, daß auch diese Auffassung nur in sehr beschränktem Umfange richtig ist. Nach HORST ist es zwar richtig, daß die Selbstreinigung im wesentlichen ein biologischer Vorgang ist und den chemischen Umwandlungen (Vergärung, Mineralisierung) nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Er hat aber den Nachweis dafür erbracht, daß Bakterientätigkeit jedenfalls nicht die Hauptursache der Selbstreinigung ist, daß diese sich insbesondere in den fließenden Gewässern vorwiegend am Boden abspielt, wo neben gewissen Pflanzen namentlich zahlreichere niedere Tiere die Hauptarbeit verrichten. HORST beschreibt die Selbstreinigung als eine Überführung löslicher organischer Substanz in lebende Organismen, in letzter Linie in Fischfleisch. Er kennzeichnet sie dahin, daß sie in der Hauptsache eine Funktion des Bodens ist. Darüber erfolgt allerdings auch im Wasser durch diejenigen niederen Pflanzen und Tiere, welche man unter dem Sammelbegriff des Plankton kennt, auch eine gewisse Zersetzung der organischen Substanz, die in stehenden Gewässern sogar größere Bedeutung gewinnen kann. In rasch fließenden Strömen kommt das hier fast ganz in Fachfall, da die niederen Pflanzen und Tiere sich nur schwer gegen starke Strömungen halten können. HORST hat seine Theorien durch so umfassende und überzeugende Untersuchungen

<sup>1)</sup> Über die Vorgänge der Selbstreinigung („*Untersuchungen über die Selbstreinigung des Wassers*“), Teil 1, S. 15. Über den Einfluß gewisser Abwässer auf die Beschaffenheit des Fließwassers. Bericht über die XIV. Internationale Kongress für Hygiene und Bakteriologie, Berlin 1901.

belegt, daß man an der Richtigkeit seiner Folgerungen umsoweniger zweifeln darf, als sie inzwischen durch die Arbeiten anderer Forscher weitgehende Bestätigung gefunden hat (vgl. Fußnote S. 72). HÖRER hat aber weiter die irige Ansicht, daß die schnellfließenden Gewässer die größte Selbstreinigungskraft besitzen, überzeugend widerlegt und gezeigt, daß auf die gleiche Grundfläche berechnet, die Gewässer um so mehr organische Stoffe durch Selbstreinigung abbauen können, je mehr sie sich in Ruhe befinden, ein Ergebnis, zu dem gleichzeitig mit ihm andere Autoren bei Untersuchungen über die Abnahme organischer Stoffe im Wasser von Talsperren kamen. Die Erkenntnis dieser Tatsache führte HÖRER zum Ausbau seines Reinigungsverfahrens von Abwasser in Fischteichen (S. 56).

Sehr zutreffend sagt MARSON<sup>1</sup>, dessen hervorragende Arbeiten auf diesem Gebiete gar nicht genug gewürdigt werden können, daß es sich bei der Selbstreinigung der Gewässer um eine Funktion von sehr vielen Faktoren handelt, die alle untereinander in Wechselbeziehung stehen und die sich gelegentlich ergänzen, bedingen und ineinander greifen, wie die Räder in einem Uhrwerk. Es seien hier nur lediglich als Beispiele erwähnt die assimilatorische Tätigkeit der Algen, die ebenso wie die Diatomeen aus gelöster organischer Substanz Kohlenstoff und daneben auch organischen Stickstoff aufnehmen, die flüchtige Fettsäuren, Aminosäuren, Skatol, Harnstoff, Pepton u. a. m. verdauen. Die Bakterien ferner vermögen die ungelösten organischen Stoffe zu lösen und für die Aufnahme durch die lebenden Pflanzen nutzbar zu machen. Viele niedere Tiere wieder, wie die Geißelinfusorien, Rädertiere, u. a. m., sind Bakterienfresser. Spielend gleichsam und in oft erstaunlich kurzer Zeit wird durch das Ineinandergreifen der Tätigkeit von Pflanzen und Tieren bewirkt, was die Technik des Menschen bislang in gleicher Vollkommenheit nicht zu erreichen vermochte, die restlose Beseitigung ungeheurer Mengen gelöster und ungelöster organischer Substanz.

Im weiteren Sinne rechnet man zur Selbstreinigung der Flüsse auch die Neutralisation von Säuren. Je höher der Gehalt eines Flußwassers an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ist, umso größere Mengen freier Säuren kann man dem Fluß mit der Gewißheit zuleiten, daß diese Säuren ohne jede nennenswerte Schädigung alsbald infolge Neutralisation verschwunden sind.

Das Mainwasser weist z. B. nach TILLMANN<sup>2</sup> bei Frankfurt für 1 l eine Alkalität von etwa 3 *ccm* Normalsäure auf. Bei mittlerer Wasserführung von 80 *cbm*/sec. könnte es deshalb 500000 *kg* konz. 100%ige Schwefelsäure unter der Voraussetzung gleichmäßiger zeitlicher und örtlicher Verteilung aufnehmen, ohne daß theoretisch das Entstehen einer sauren Reaktion an irgend einer Stelle im Mainwasser zu besorgen wäre. Praktisch läßt sich natürlich eine gleichmäßige Verteilung namentlich in örtlicher Hinsicht nicht sofort erzielen. Immerhin ließen sich aber wohl 20 bis 25 % dieser Säuremenge ganz unbedenklich dem Main zuleiten, ohne daß angesichts der obwaltenden Verhältnisse ein anderer Nachteil davon zu besorgen wäre, als das vielleicht auf einer Strecke von 100 bis 200 *m* gleich unterhalb der Einleitungsstelle ein Teil des Mainwassers eine saure Reaktion annehmen würde, ein Nachteil, der unter normalen Verhältnissen praktisch belanglos bleiben

<sup>1</sup> In bezug auf die so überaus interessanten Forschungsergebnisse der letzten Jahre über die Wechselwirkung von Pflanzen und Tieren in unseren Gewässern und ihre große Bedeutung für deren Reinhaltung sei zum näheren Studium der Vortrag von MARSON: „Die Bedeutung der Flora und Fauna für die Reinhaltung der natürlichen Gewässer u. s. w.“ in Heft 14, 1911, der „Mitteilungen der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung in Berlin“ empfohlen.

<sup>2</sup> Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung, 1912, S. 60.

wunde und höchstens zu einer antwortsrechtlichen Schädigung des Fischereivertrages führen könnte.

Das Chlormagnesium in den Abwässern aus Chloralkaliumfabriken wird im Flußwasser ebenfalls durch Vorgänge, die man als Selbstfällung zu bezeichnen pflegt, unter Abscheidung des Magnesiums erreicht. Teils geschieht dies auf biologischem Wege durch die Wasserpflanzen und die niederen im Wasser lebenden Organismen, teils auf chemischem Wege, indem das Chlormagnesium sich unter Abscheidung unlöslicher Verbindungen des Magnesiums mit Silikaten des Calcium oder mit im Flußwasser gelösten kohlensauren Alkalien ansetzt. Statt mit Chlormagnesium hat man es dann in letzteren Fälle mit Chlorcalcium oder Chlornatrium zu tun<sup>1</sup>. Diese Art der Selbstfällung wird zwar nur in die neueste Zeit hinein von manchen Autoren beschrieben. An der Tatsache ist aber angesichts der Fülle des darüber vorliegenden Materials überhaupt nicht mehr zu zweifeln. Meinungsverschiedenheit kann nur noch über den Umfang dieser Selbstfällung bestehen.

Die geschilderten Verhältnisse zeigen, daß man allgemeine Regeln für die Abwässerungen, welche unsere Gewässer aufnehmen können, nicht aufstellen kann. Das ist nicht einmal für einen bestimmten Flußlauf an einer bestimmten Stelle möglich, da Menge, Temperatur, Stromungsgeschwindigkeit, Durchflutung, Gärung des Wassers u. s. m. fortwährenden Schwankungen unterworfen sind. Dazu kommt aber, daß je nach dem örtlichen Überwiegen der Interessen von Landwirtschaft, Industrie, Hygiene oder Fischen zu entscheiden sein wird. Man wird deshalb stets nur von Fall zu Fall nach zunehmendem Stadium der örtlichen Verschmutzung urteilen können und angesichts des allseitigen Verfalls dabei gezwungen sein, in manchen Orten bis an das nur irgend zulässige Maß zu gehen, wozu in Preußen ein besonderer Erlaß verschiedener Ministerien<sup>2</sup> in ausgesprochenen Industriegebieten die Möglichkeiten gewährt. Die Städte müssen ebenso wie die Industrie ihre Abwässer den Flüssen zuleiten und damit denjenigen Anteil der darin enthaltenen verunreinigenden Stoffe, der sich mit den vernünftigerweise für die Reinigung aufzuwendenden Geldmitteln nicht mehr beseitigen läßt. Mit dem fortschreitenden Anwachsen der Städte und dem unausgesetzt zunehmenden wirtschaftlichen Aufschwunge unserer Industrie wächst dieser Anteil von Jahr zu Jahr. Allerdings ist nicht zu verkennen, daß zahlreiche Flüsse und Bäche längst unter unannehmlicher, ja übrigens durchaus zu billiger Duldung der Belästigung über das

<sup>2</sup> Mitteil. d. Inst. f. Wiss. u. Kunst, der Akademie der Wissenschaften, der Universität und der Universität zu Bonn, 1891.

<sup>1</sup> In einer weiteren Erklärung der geologischen Mission der Landesanstalt v. a. W. Dr. Hantsch und Geologen der Österreichischen Akademie der Wissenschaften v. a. W. Dr. Augustinowicz und Dr. Hantsch vom 26. Februar 1901, betreffend Forderung für die Errichtung der Station, heißt es unter IV. 2. „Deshalb ist es nicht ohne Interesse und Verbesserung, insbesondere im Hinblick auf die Abgrenzung von Gesteinsarten und Faktoren, auszuweisen, wie sie in dieser Richtung seit zweierhalb und anderen hundert Jahren bekannt sind, selbst in der Folge bezüglich der Errichtungswahl. Dieser sollte im Hinblick auf die Gesteine, die hauptsächlich zwischen der Landesanstalt und der Universität liegen, eine Veranschaulichung der Gesteinsarten, die in der

zulässige Maß hinaus verunreinigt sind. Man sollte aber überall dort, wo es vom wirtschaftlichen Standpunkte erträglich ist, mit äußerster Energie vorgehen, um die Schäden nach Möglichkeit zu mildern. In manchen Fällen wird man das dadurch erreichen können, daß man für die konzentrierteren Abwasser mancher Industrien, soweit sie nicht bald in stinkende Faulnis übergehen, große Aufhaltebecken vor-schreibt, so daß man während der Zeit sehr niedriger Wasserführung nur die Waschwasser mit einem Teil der konzentrierten Abwasser laufen läßt, den anderen Teil aber aufspeichert, um ihn zur Zeit höherer Wasserführung allmählich mit ab-laufen zu lassen. In einigen Fällen hat man in neuerer Zeit gelernt, die konzen-trierten Abwasser ohne ernstliche wirtschaftliche Belastung wieder zu verwerten. Das gilt z. B. für die verbrauchten Kocherlaugen der nach dem Sulfatverfahren arbeitenden Papierstofffabriken (S. 46), ferner für die Diffusions- und Schnitzelpreß-wasser der Zuckerfabriken, die bekanntlich nicht selten in den Herbstmonaten Ursache weitgehendster und oft kaum noch erträglicher Verunreinigung mancher kleinen Flüsse und Bäche sind (S. 85). Vielfach hat man aber auch behördlicher-seits, wenn auch unbewußt, dadurch zum Auftreten stärkerer Fäulniserscheinungen in den Flüssen beigetragen, daß man Städte und Industrien zwang, ihre Abwasser vor der Ableitung mit solchen Mengen Chemikalien zu „klären“ (S. 51), daß letz-tere die selbstreinigende Kraft der Flüsse, denen die so geklärten Abwasser zuge-leitet wurden, ganz erheblich störten. Wo noch heute derartige Zustände bestehen, sollte man für schleunigste Abhilfe besorgt sein.

### **Abwasser-Untersuchung.**

Aus dem Widerstreit der Interessen zwischen Städten und Industrien, die sich ihrer Abwasser entledigen müssen, und denjenigen, welche auf die Wasserläufe zur Entnahme von Brauchwasser angewiesen sind, entstehen in einem von Jahr zu Jahr steigenden Grade die größten Schwierigkeiten, als deren Endergebnis fortgesetzte Proteste gegen weitere Ausdehnung gewisser Abwasser liefernden Industrien einer-seits und zahlreiche Abwasserprozesse andererseits gelten können. Letztere bieten den Gerichten und den von diesen zugezogenen Sachverständigen meist sehr große Schwierigkeiten, da es sich in der Regel darum handelt, Schäden aus der Ver-gangenheit nachzuweisen. Früher, als man sich fast ausschließlich auf die chemische und allenfalls daneben auf die bakteriologische Untersuchung der den Gewässern entnommenen Proben beschränken mußte, war es oft überhaupt unmöglich, auf direktem Wege etwaige Schäden nachträglich noch festzustellen. Nachdem in den letzten Jahren jedoch infolge der Arbeiten einzelner Forscher<sup>1</sup> (Zoologen und Bo-taniker) die biologische Methode der Flußwasseruntersuchung mit so großem Erfolge ausgearbeitet ist, liegen die Verhältnisse nicht mehr ganz so ungünstig, wenngleich auch ihre nachträgliche Anwendung angesichts oft nach vielfacher Richtung ein-getretener Veränderungen nicht immer mit Sicherheit zum Ziele führt, sobald ein zu langer Zeitraum zwischen Verunreinigung und Untersuchungszeit liegt. Man darf aber immerhin sagen, daß die biologische Untersuchungsmethode sich neben der chemischen volle Gleichberechtigung erworben hat, während die bakteriologi-sche mehr und mehr in den Hintergrund getreten ist.

<sup>1</sup> Erstmals haben HOFER-München und KIRCHNER-Hohenheim im Jahre 1900 in dem von C. WEIGELT herausgegebenen Buche „Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwassern und Fischwassern“ eine systematische Aufzählung der Reaktionen verschiedener Organismen auf Wasserverunreinigungen gegeben. In weiterer Folge hat dann die kgl. preußische Landesanstalt für Wasserhygiene in zielbewußten Arbeiten von MARSON, KOLKWITZ, SCHIEMENZ u. a. die biologische Methode der Abwasseruntersuchung ausgebaut. Auch die Arbeiten von MEZ-Breslau verdienen hier aufgeführt zu werden (vgl. sein Buch: Das Mikroskop und seine Anwendung. 10. Aufl., 1908).

## Chemische Untersuchungsmethoden

Bei der chemischen Untersuchung sowohl der Abwasser selbst, als auch namentlich der durch sie verunreinigten Gewässer, wird jahraus jahrein viel überflüssige und nutzlose Arbeitskraft vergebend, weil man noch immer in weiten Kreisen die Entnahme von Proben für eine einfache, von Laien auszuführende Arbeit hält und so gezogene Proben untersucht läßt. Fast ausnahmslos sind aber die dabei gewonnenen Ergebnisse wertlos. Wohl ist es möglich, von zuverlässigen und unbeteiligten Laien an ganz bestimmten Stellen zu einem ganz bestimmten Zwecke für fortgesetzte Kontrollen Proben von Abwasser oder Flußwasser nach vorhergegangener Anleitung durch einen mit den Verhältnissen auf Grund eigener Untersuchungen vertrauten Sachverständigen entnehmen zu lassen. Bedienung von Laien entnommene Proben können dagegen niemals die Grundlage einer zuverlässigen Beurteilung bilden. In meiner langjährigen Praxis habe ich immer und immer wieder feststellen können, daß dabei namentlich bezüglich der ungelösten Stoffe gewaltige irreführende Zerrbilder entstehen. Ein Beispiel dafür möge genügen. In einem Prozeß, in welchem es sich darum handelte, den Gehalt eines Bachwassers an ungelösten Stoffen aus einer Papierfabrik (Papierfabrik und Kollin) festzustellen, waren nacheinander 3 Chemiker im Auftrage des Prozeßgerichtes als Sachverständige tätig (Dr. B., Dr. T. und ich). Zwischen den einzelnen Probenentnahmen lag jedesmal ein langer Zeitraum. Die 3 Sachverständigen arbeiteten auch völlig unabhängig voneinander. Sie fanden in je 1 l des von ihnen selbst entnommenen Bachwassers folgende Mengen ungelöster Stoffe:

Probenahme und Analyse ausgeführt von	Zeit der Probenahme	Unlösliche Stoffe in g/l	Unlösliche Stoffe in mg/l	Unlösliche Stoffe in %
Dr. B.	Juni 1909	30,0	11,5	18,5
Dr. T.	Juni 1909	8,2	11,4	1,8
Dr. T.	Februar 1910	14,1	8,7	8,0
Prof. V.	Mai 1911	32,7	5,0	27,7

Angesichts der langen Zwischenräume und der durch die verschiedenartigen Wasserführungen des Baches bedingten Unterschiede wird man diese Ergebnisse als vorzüglich übereinstimmend kennzeichnen können. Abgesehen von den beiden von ihm selbst entnommenen Proben hatte Dr. T. zu anderen Zeiten noch 2 weitere Proben untersucht, welche nicht von ihm selbst, sondern von Laien (Vertrauensleuten des Klägers) entnommen waren. Aus den ganzen Verhältnissen gewann ich den Eindruck, daß diese Laien sich nach bestem Können bemüht haben, wirkliche Durchschnittsproben zu entnehmen. Dr. T. fand nun bei der Analyse dieser Proben in je 1 l folgende Mengen ungelöster Stoffe:

Zeit der Probenahme	Unlösliche Stoffe in g/l	Unlösliche Stoffe in mg/l	Unlösliche Stoffe in %
Mai 1909	50,4	1800	192,8
Januar 1909	110,3	1297	119,3

Die so gewonnenen Werte mußten als unbrauchbar bezeichnet werden, was umso bedauerlicher war, als die Untersuchungsprotokolle der im Mai 1909 entnommenen Probe als Grundlage der Klage gedient hatten.

Selbst für den Sachverständigen selbst ist dieser Umstand eine Forderung, um alle Möglichkeiten einer zweifelhaften Probenahme zu vermeiden. Vor Beginn seiner Arbeiten hat er gewisse Vorschriften ausstellen über die Entnahme der

Betriebes, aus welchem das Abwasser stammt, über die sich aus der Arbeitsweise voraussichtlich ergebenden Schwankungen in bezug auf Menge und Konzentration des Abwassers und über die Art und Weise der Ableitung desselben. Danach hat er die Probenahme einzurichten. In manchen Fällen wird ihm das Ergebnis der Voruntersuchung gestattet, eine Durchschnittsprobe des Abwassers aus einem Sammelbehälter zu entnehmen. Dies ist z. B. oft — nicht immer — möglich bei Abwassern aus Chlorkaliumfabriken und manchen anderen Betrieben mit Abwassern, welche vornehmlich anorganische Bestandteile enthalten. In solchen Fällen darf man sich natürlich nicht damit begnügen, an einer beliebigen Stelle des Sammelbehälters eine Probe zu ziehen. Man muß vielmehr an den verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Tiefen Einzelproben entnehmen und diese, wenn die Umstände das gestatten, zu einer einzigen Durchschnittsprobe vereinigen. Vielfach wird der Sachverständige aber gut daran tun, die Einzelproben getrennt mitzunehmen und sie im Laboratorium zunächst auf einen charakteristischen Bestandteil zu untersuchen. Dies ist z. B. leicht ausführbar, wenn — was recht oft der Fall ist — Abwasser mit größerem Gehalt an Chloriden in Frage kommen. Hat dann die Titration auf Chlor einigermaßen übereinstimmende Ergebnisse geliefert, so werden gleiche Teile der Einzelproben vereinigt und alle übrigen Bestimmungen in der so erhaltenen Durchschnittsprobe ausgeführt.

Meist muß man umständlichere Wege zur Erlangung von Durchschnittsproben einschlagen, da namentlich bei Abwassern mit organischen fäulnisfähigen Stoffen der Sammelbehälter — sofern ein solcher überhaupt vorhanden ist — nicht immer ein dem Tagesdurchschnitt entsprechendes Abwasser enthält, ganz abgesehen davon, daß es recht oft von Wichtigkeit ist, die Schwankungen in der Zusammensetzung des Abwassers und die Beschaffenheit der verschiedenen Arten von Abwassern, welche sich in demselben Betriebe ergeben, zu ermitteln. Weiter bleibt zu beachten, daß der Sammelbehälter in allen Fällen, in denen es sich um Abwasser mit stark fäulnisfähigen organischen Stoffen handelt, schon ein in der weiteren Zersetzung begriffenes Abwasser enthält, während es vielfach erforderlich ist, die Zusammensetzung des Abwassers in dem Zustande kennen zu lernen, in welchem es aus den einzelnen Betrieben abläuft. In solchen Fällen wird man zur Erlangung eines zuverlässigen Urteils oft je nach der Art des Betriebes in kurzen Zwischenräumen (5 Minuten,  $\frac{1}{4}$  stündlich,  $\frac{1}{2}$  stündlich, stündlich) Einzelproben entnehmen müssen, u. zw. bei Tag- und Nachtbetrieb, unter Umständen 24 Stunden lang. Kann der Sachverständige wegen der Länge der zur Probenahme erforderlichen Zeit nicht alle Proben selbst ziehen, so ist für eine geeignete, zuverlässige Hilfe Sorge zu tragen. Nach dieser Richtung werden oft die größten Verstöße begangen. So ist es z. B. vielfach üblich, die Kontrolle von Kläranlagen in der Weise auszuführen, daß man Sammelproben in kurzen Zwischenräumen von dem sog. Klärmeister ziehen und sich die so erhaltene Durchschnittsprobe zur Untersuchung einsenden läßt. Bei dem großen Interesse, daß der Klärmeister in der Regel an dem Erfolge der Klärung hat, sind die aus solchen Untersuchungen gezogenen Schlüsse natürlich völlig wertlos. Will man die selbst entnommenen Einzelproben nicht getrennt untersuchen, sondern zu einer Durchschnittsprobe vereinigen, so ist genau darauf zu achten, daß stets gleiche Mengen der Einzelproben miteinander vermischt werden. Vielfach ist aber eine gesonderte Untersuchung aller Einzelproben zur Erlangung eines sicheren Urteils unvermeidlich.

Bei der Kontrolle von Reinigungsanlagen (Rieselfelder, intermittierende Bodenfiltration, biologische Reinigungsanlagen, Klärbecken u. s. w.) ist es fast ausnahmslos

undurchführbar, ehe dem ungerinigten Abwasser entsprechende Probe des gereinigten Abwassers zu gelangen. Man kann indessen diesen Fehler durch wiederholte Untersuchung von möglichst sorgsam gezogenen Durchschnittsproben einigermaßen ausgleichen.

Abwasserproben mit organischen fäulnisfähigen Substanzen unterliegen oft einer mehr oder weniger weitgehenden Zersetzung während des Transportes von der Entnahmestelle bis zum Laboratorium, bzw. bis zum Beginn der Untersuchung. In manchen Fällen, wenn es sich z. B. nur um Gewinnung von Vergleichszahlen handelt, fällt dieser Umstand nicht allzu sehr ins Gewicht. Vorrat ist es aber erforderlich, die Proben zu konservieren, namentlich dann, wenn man Gewicht darauf legen muß, die Zusammensetzung des Abwassers genau in dem Zustande kennen zu lernen, in welchem es den Betrieb verläßt. Dann versetzt man die Proben sofort nach der Entnahme mit etwa 5 ccm Chloroform auf 1 l. Wenn solches nicht zur Verfügung, so genügt auch ein Zusatz von so viel Schwefelsäure, daß schwach saure Reaktion vorhanden ist. Bei schwach sauer reagierenden, in der Zersetzung begriffenen Abwassern nimmt man 10 ccm konz. Schwefelsäure auf 1 l. Ist in solchen Fällen die Ermittlung des Schwefelsäuregehaltes erforderlich, so muß dafür eine besondere Probe entnommen werden. Letzteres ist auch erforderlich für die oft sehr wichtige Untersuchung auf Fäulnisfähigkeit, da hierzu konservierte Proben nicht benutzt werden können. Der Zusatz solcher Konservierungsmittel kann auch erforderlich werden bei Drainwässern von Kesselfeldern, von Anlagen für intermittierende Bodenfiltration oder bei gereinigten Abflüssen aus biologischen Anlagen. Normalerweise sollen allerdings darin keine fäulnisfähigen organischen Stoffe mehr vorhanden sein. Dann enthalten sie aber fast immer Ammoniak sowie Salpetersäure oder salpetrige Säure. In demart gereinigten Abwassern sind aber stets Bakterien verschiedener Art, darunter oft auch solche, welche die drei genannten Stickstoffverbindungen zersetzen können, vorhanden. Namentlich pflegt das bei Abflüssen aus biologischen Reinigungsanlagen der Fall zu sein. Formaldehyd eignet sich nicht zur Konservierung von Abwasserproben, welche einer chemischen Untersuchung unterworfen werden sollen (vgl. dagegen S. 82).

Erheblich größere Schwierigkeiten, als die Entnahme einer brauchbaren Durchschnittsprobe eines Abwassers, bietet die Entnahme einer Probe aus Gewässern (Flußlauf u. s. w.), welche mit Abwassern verunreinigt werden oder wurden. Nicht selten begnügt man sich damit, oberhalb und unterhalb der Einmündung des Abwassers Proben aus dem betreffenden Wasserlauf zu entnehmen. Das ist durchaus unzulänglich. Gewiß kann man vermittelt auf diese Weise brauchbare Proben zur Untersuchung gelangen, wenn nämlich die Zusammensetzung des betreffenden Wasserlaufes an den Entnahmestellen sonst konstant ist, der Wasserstand unverändert bleibt, der Zufluß des Abwassers nach Menge und Beschaffenheit ein gleichmäßiger ist und abgibt eine völlig gleichmäßige Durchmischung des Abwassers mit dem Flußwasser erfolgt. Diese Vorbedingungen treffen zusammen jedoch in den seltensten Fällen zu. Wo sie ganz oder teilweise fehlen, wird es überaus kaum möglich sein, eine dem wahren Gesamtdurchschnitt des verunreinigten Wassers genau entsprechende Probe zu gelangen. Man kann jedoch bei Beachtung der nötigen Sorgfalt wohl Proben nehmen, deren Untersuchungsergebnisse sich der Wahrheit so weit nähern, daß es für die Zwecke der Praxis Verwendung finden kann. In vielen Fällen hat man genaue Ermittlungen zugunsten über die Fäulnisfähigkeit des Abwasserabflusses sowohl nach Menge, als nach Beschaffenheit. Und bei Dingen dieser Art ist es natürlich, daß die Zahl der zu entnommenen Proben, die Zeit

Dauer der Probenahme und die Dauer der Zwischenräume zwischen den einzelnen Entnahmen ab.

Ist man hierüber hinreichend unterrichtet, so hat man zu ermitteln, an welcher Stelle im Flußlauf eine gleichmäßige Vermischung des Abwassers mit dem Flußwasser erfolgt ist. Bei kleinen Wasserläufen kann man dies manchmal mit einiger Sicherheit ermitteln, indem man das Abwasser färbt, z. B. mit Fluorescein (Uranin). Die gleichmäßige Vermischung des Farbstoffes im Flußwasser kann als Zeichen dafür angesehen werden, daß wahrscheinlich auch das Abwasser dem Flußwasser gleichmäßig beigemischt ist, sicher ist das aber noch keinesfalls. Liegen nun zwischen der Einmündungsstelle des Abwassers und derjenigen Stelle, an welcher man eine gleichmäßige Vermischung annehmen kann, keine anderen nennenswerten Zuflüsse, so legt man bei jedem größeren Gewässer an letzterer ein Querprofil, entnimmt in bestimmten Abständen von der Oberfläche, aus halber Tiefe und vom Grunde Proben und untersucht dieselben getrennt auf die Menge irgend eines charakteristischen Stoffes. Bei hinreichender Übereinstimmung kann die fragliche Stelle als diejenige angesehen werden, bei welcher spätere Probenahmen erfolgen können. Will oder muß man aus irgendwelchen Gründen von der Anwendung des Farbstoffes absehen oder ist der betreffende Flußlauf zu wasserreich, so muß man sich beliebig eine andere, unter Umständen auch mehrere Stellen zur Legung des Querprofils auswählen. Der Sachverständige, welcher mit Probenahmen aus Flußläufen vertraut ist, weiß bald mit einiger Sicherheit aus der Beschaffenheit des Abwassers und der Art der Einleitung desselben, aus der Stromgeschwindigkeit, aus den Krümmungen des Flußlaufes und einer ganzen Reihe anderer Zeichen, zu denen z. B. auch das Auftreten gewisser Pflanzen an beiden Flußufern gehören kann, an welcher Stelle er eine gleichmäßige Durchmischung des Abwassers mit dem Flußwasser annehmen darf, so daß er sich in der Regel die Legung mehrerer Querprofile ersparen, ja unter Umständen ohne weiteres eine einzige Stelle im Flußlaufe als diejenige bezeichnen kann, an welcher er eine Probe entnehmen darf, die sicher dem Durchschnitt entspricht. Er sollte es aber selbst in solchen Fällen niemals unterlassen, durch Entnahme einiger Kontrollproben an anderen Stellen zahlenmäßig den Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme zu erbringen. Es ist übrigens zu beachten, daß man je nach der Wassermenge, der Strömungsgeschwindigkeit u. s. w. bald an einer Stelle schon eine gründliche Durchmischung feststellen, bald aber an derselben Stelle wieder beobachten kann, wie sich das Abwasser noch vornehmlich an dem einen Ufer hält und nach dem anderen noch nicht oder doch nur in verschwindend geringer Menge gelangt ist, so daß die Durchmischung erst erheblich weiter unterhalb vollzogen ist.

Wesentlich schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn längst vor der völligen Durchmischung ein neuer Abwasserzufluß stattfindet. Für solche Fälle lassen sich allgemeine Regeln nicht aufstellen; der Sachverständige muß dann von Fall zu Fall entscheiden. In der Regel wird er gut tun, kurz vor dem neuen Abwasserzufluß ein Querprofil zu legen, und sich im übrigen darauf zu beschränken, weitere Proben nur von demjenigen Ufer zu ziehen, an welchem das Abwasser eingeleitet wurde, was selbstverständlich in dem Berichte in allen Einzelheiten zu erwähnen ist.

In kleineren Wasserläufen kommt es nicht selten vor, daß schon 50 bis 100 m unterhalb der Einleitungsstelle eine gründliche Durchmischung des Abwassers mit dem Flußwasser erfolgt ist, es kann aber auch ebensowohl vorkommen, daß sich das Abwasser kilometerweit an dem einen Flußufer hinzieht, besonders wenn es

auch um spezifisch schwerere Abwässer handelt, z. B. um Schlammungen. Auch kann es vorkommen, daß solche spezifisch schwerere Lösungen sich kilometerweit auf dem Flußboden hinziehen und das Flußwasser darüber hinwegrutschen. Dies wird z. B. begünstigt, wenn das letztere keinen ungehinderten Abfluß hat, vielmehr in einiger Entfernung unterhalb der Einleitungsstelle des Abwassers angestaut wird. In solchen Fällen wird überhaupt die Probenahme noch weiter erschwert. Vor einer Stauvorrichtung sammeln sich mit Vorliebe vom Abwasser mitgeführte unlösliche Stoffe in großer Menge an, auch Schlammungen können sich hier in der Tiefe absetzen und lange unverändert bleiben. Hinter der Stauvorrichtung dagegen wird man selten ungelöste Stoffe in größerer Menge antreffen, auch Schlammungen finden hier keine Gelegenheit zum Absetzen. Es beachtet deshalb eine weitere Sache, daß eine oberhalb von Stauvorrichtungen entnommene Probe gelegentlich eine völlig andere Zusammensetzung haben kann, als eine unterhalb derselben entnommene.

Bei allen bisherigen Erörterungen hat die Wassermenge des Flußlaufes überhaupt noch keine Erwähnung gefunden. Sie spielt aber stets eine wichtige, in manchen Fällen sogar eine ausschlaggebende Rolle. Niemals darf man es bei Entnahme einer Probe aus einem Wasserlauf unterlassen, die im Augenblick der Probenahme vorhandene Wassermenge zu ermitteln, oder wenn dies bei größeren Wasserläufen nicht möglich ist, durch Ablebung des nächstgelegenen Pegels bzw. durch sonstige Ermittlungen Unterlagen für ihre spätere Feststellung zu sammeln. Wesentlich vereinfacht wird die Probenahme, wenn es sich nicht darum handelt, ganz allgemein den Schaden festzustellen, den ein Abwasser in einem bestimmten Wasserlauf anrichtet oder angerichtet hat, sondern wenn lediglich zu ermitteln ist, welchen Einfluß das Abwasser an einer ganz bestimmten Stelle des Flußlaufes ausübt oder ausgelübt hat. Dann ist eben diese Stelle in erster Linie für die Probenahme auszuwählen, doch kann es unter Umständen erforderlich werden, auch Proben oberhalb oder unterhalb dieser Stelle zu entnehmen.

Zu erwähnen ist noch, daß bei der Auswahl der Stelle, an welcher man oberhalb der Einleitung des Abwassers die Kontrollprobe entnehmen will, auf etwaigen Rückstau zu achten hat. Solcher kann auf gelegentlich recht weite Strecken an der Mündung der Flüsse sowie oberhalb künstlicher oder natürlicher Stauvorrichtungen in Frage kommen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das Abwasser nicht in fließendes, sondern in mehr oder weniger stagnierendes Wasser, z. B. in einen Binnensee geleitet wird, in dessen Ausbuchtungen oft fast jede Strömung fehlt. Hier können allgemeine Regeln für die Probenahme überhaupt nicht aufgestellt werden. Die Verhältnisse können dann so einfach liegen, daß der Sachverständige auf den ersten Blick erkennt, wo er seine Proben zu entnehmen hat, wo können aber auch derart seltsame — und das ist gar nicht so selten — Fälle vorkommen, daß von der systematischen Entnahme irgendwelcher Wasserproben zur chemischen Untersuchung überhaupt Abstand genommen werden muß, weil jede Möglichkeit zur Gewinnung eines Urteils über die Art der Verteilung des Abwassers im Vorhinein ausgeschlossen erscheint und jede Wasserprobe, an welcher Stelle man sie auch entnehmen möge, als ein Zufallsprodukt angesehen werden muß. Hier kommt man in der Regel mit größerer Sicherheit zum Ziel, wenn man sich auf die biologische Untersuchung beschränkt, ein Verfahren, das ganz besonders auch dann nur in Frage kommt, wenn die Zuleitung des Abwassers zur Zeit der Anwesenheit des Sachverständigen aufgehört hat.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß unter Umständen die durch Einleitung von Abwasser in einen Wasserlauf entstehenden Schäden unmittelbar unterhalb der Einleitungswelle weniger auffallend in die Erscheinung treten, als nachdem sich das Abwasser mit dem Wasser des Vorfluters längere Zeit unig vermischt hat, d. h. erheblich weiter stromaufwärts. Das ist z. B. wiederholt bei Abwässern aus industriellen Betrieben mit hohem Gehalt an Kohlehydraten beobachtet, die zum Auflockern der sog. sekundären Fäulnis (vgl. S. 85) Anlaß geben können.

Die chemische Untersuchung der entnommenen Proben sollte aus wirtschaftlichen Gründen nicht wahllos auf alle Stoffe erfolgen, die man bei vollständigen Analysen zu ermitteln pflegt. In Gerichtsakten stelle ich immer und immer wieder auf derartig vollständige Analysen, trotzdem in den meisten Fällen einige wenige Ermittlungen der charakteristischen Stoffe genügt hätten. Da nach der oben gegebenen Anleitung in der Regel die Entnahme zahlreicher Einzelproben erforderlich wird, so ist jede nur irgend mögliche Einschränkung aus wirtschaftlichen Gründen dringend geboten. So ist es z. B. vielfach ausreichend, in Abflüssen von biologischen Reinigungsanlagen die Reaktion, die physikalischen Eigenschaften und die Faulnisfähigkeit zu ermitteln, da man mit Recht heute allgemein den Standpunkt vertritt, daß es genügt, wenn derartige Abwasser nicht mehr faulnisfähig sind und im Vorfluter grobsinnlich wahrnehmbare Veränderungen nicht mehr hervorrufen. In anderen Fällen allerdings, in denen es sich z. B. darum handelt, die Ursache von Störungen solcher Anlagen zu ermitteln, wird man nicht umhin können, eine Reihe weiterer Stoffe zu ermitteln, doch kommt man dabei vielfach mit vergleichenden qualitativen Reaktionen aus. Handelt es sich um den Identitätsnachweis mehrerer Proben, so wird man in jedem Falle gut tun, den Chlorgehalt festzustellen, da dieser in solchen Fällen, wo es sich nicht um den Zusatz von Chloriden, z. B. als Fällungsmittel, handelt, meist keinen Veränderungen unterliegt, so daß er zur Feststellung der Identität wertvolle Anhaltspunkte bietet. Doch sei bei dieser Gelegenheit der weit verbreiteten irrigen Auffassung entgegengetreten, nach welcher der Chlorgehalt eines Wassers beim Durchdringen des Erdbodens unverändert bleiben soll. Ich habe dabei wiederholt recht erhebliche Zunahmen festgestellt, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß solche Zunahmen Regel sind. Andererseits muß man dabei mit einer gewissen Abnahme des Chlorgehaltes eines an Chloriden reichen Abwassers fast immer infolge Verdünnung mit der an Chloriden oft recht armen Bodenfeuchtigkeit oder dem Grundwasser rechnen.

Eine Beschreibung der analytischen Methoden zur Ermittlung von Chlor, Oxydierbarkeit, Abdampfrückstand, Glührückstand, Stickstoff in seinen verschiedenen Formen, Schwefelwasserstoff, Eisen, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Härte, Phosphorsäure, Kali und Natron, Schwermetalle, suspendierte Stoffe u. s. w. kann hier unterbleiben, da es sich durchweg um altbewährte Methoden handelt, die in zahlreichen, jedem Chemiker zugänglichen Büchern<sup>1</sup> beschrieben sind. Das gleiche gilt für die Untersuchung des etwa gesondert entnommenen oder durch Absitzen aus den Abwasserproben gewonnenen Schlammes, bei dem übrigens in der Regel das Hauptgewicht auf die biologische Untersuchung zu legen ist. Wertvoll können die Ermittlung der Gasentwicklung und Beobachtungen über das Verhalten des Schlammes beim Lagern an der Luft unter Einwirkung des Lichtes werden.

<sup>1</sup> Empfehlenswert sind: „Leitfaden der chemischen Untersuchung von Abwasser“ von FARNSTEINER, BUTTENBERG und KORN, München 1902 und „Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern“ von KURT WEIGELT, Berlin 1900. Letzteres Buch enthält auch Angaben über die an Ort und Stelle vorzunehmenden Untersuchungen.

Bezüglich der äußerst wichtigen Ermittlung der Fäulnisfähigkeit sei bemerkt, daß in allen Fällen, wo es sich nicht um mögliche Beschleunigung handelt, die einfachste und durchaus zuverlässige Methode darin besteht, drei aus zwei Proben des Abwassers in Mengen von etwa  $\frac{1}{2}$  l. bis  $\frac{1}{4}$  l. in Glaszylinder mit, die von den Proben etwa zu  $\frac{1}{4}$  gefüllt werden. Jede mit man bis zu 10 Tagen bei Zimmertemperatur im zirkulären Sonnenlicht stellt, u. zw. die eine Probe offen, die andere mit Glasstopfen verschlossen. In jedes Probeglas hat man kleine feuchthaltenen Bleipapieres eingehängt. Man prüft nun von Tag zu Tag durch den Geruch, ob Faulwasserbildungen wahrnehmbar sind, überzeugt sich, ob ausfliegende die Aufwässerungen von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar sind und ob eine Schwärzung des Bodensatzes (Bildung von Schwefelwasser) eintritt. Ausdrücklich sei bemerkt, daß ich nach meinen Erfahrungen die Glaszylinder für die wichtigste und bei Nichtbefallung des Bleipapiers für die ausschlaggebende haben muß. In Beobachtung erwünscht, so nimmt man die Bestimmung bei etwa 14 Tagen; man kann dann die Beobachtung schon nach drei Tagen abbrechen. Anstelle des Bleipapiers kann man zum Nachweis des Schwefelwasserstoffes auch die Fäulemer Methylblaureaktion anwenden!

Nicht ganz einfach gestaltet sich die Bestimmung der schwefeligen Säure in den Abfällen der Sulfidationsverfahren. Dieselbe ist durch sehr in Wasser, auch in gebundener Form vorhanden. Gebunden ist die schwefelige Säure sowohl in amorphen, als auch in kristalliner Form in Aldehyden und anderen organischen Verbindungen, aber vorwiegend in fester Form an Kalk. Bei der Analyse hat man damit Rechnen zu nehmen. Die freie schwefelige Säure läßt sich in den Sulfidabfällen nicht zum Vorschein bringen, da die aldehydischwefelige Säure durch Verdünnung mit Wasser gespalten wird und auch bei der Titration ein stufenweiser Zerfall unter Bildung von schwefeliger Säure eintritt. Auch beim Stehen spaltet sich freie schwefelige Säure ab, denn selbst nach längerem Aufbewahren läßt sich dieselbe noch nachweisbar. Um diese zu bestimmen, die leicht abspaltbare schwefelige Säure, indem er die Sulfidabfälle mit verdünnter Essigsäure (25%) destilliert, nachdem er die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat. Das Destillat in Jodlösung auffängt und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Er gibt an, daß hierdurch die in Form von Sulfiden vorhandene schwefelige Säure vollkommen und die in esterartigen Verbindungen mit Kohlenhydraten enthaltene nur teilweise in Freiheit gesetzt wird, während die Ligninsulfonsäure nur zu etwa 3,35 gespalten wird. Frühere Versuche, welche Kutschera mit dem Aufreiken der schwefeligen Säure mittels verdünnter Phosphorsäure angestellt hat, ergaben je nach der Dauer der Destillation wechselnde Resultate, weil die Phosphorsäure im Laufe derselben konzentrierter wurde und deshalb die Ligninsulfonsäuren Verbindungen stärker zersetzte als im Anfang. Um die freie schwefelige Säure allein oder wenigstens nur diese mit der bei gewöhnlicher Temperatur leicht abspaltbaren zusammen zu bestimmen, leibe ich durch die Sulfidabfälle bei Zimmertemperatur während einiger (8–10) Stunden einen Kohlensäurestrom und fange das dadurch ausgetriebene freie schwefelige Säure in titrierter Jodlösung auf, welche nachher mit Natriumnitrosulfat zurücktitriert wird. Um dann in derselben Menge auch noch

<sup>3</sup> Söllners, Götter und Dämonen, die Geschichte der Freimaurerei beschreibt mit Umfang einer Darstellung epistemisch verfahrenen Vorgehens bei Darstellung eines Komplexen, ist leider nicht in der Reihe von Wacker und Krieger, „Die Geschichte der Freimaurerei vom 17. bis zum 19. Jahrhundert“, *M. K. G. Prof. 4*, Heft 15, zu

\* *Journal of the American Medical Association*, July 6, 1968; 205: 1445, 1968.

<sup>3</sup> Cf. *Zfg. N.* 13, 1167 and 1176, 1970.<sup>1</sup> 277 U.S. 41, 44, 1009 (1928).

die jeder gefärbte schweflige Säure zu bestimmen, wird konz. Salzsäure zu dünner Lauge gegeben und dieselbe dann unter weiterem Durchleiten von Kohlensäure gekocht (Voricht, da die Lauge leicht stößt). Die hierbei ausgetriebene schweflige Säure wird in frisch vorgelagerter timierter Jodlösung aufgefangen und ebenfalls durch Rücktitration mit Natriumthiosulfat bestimmt.

In seiner Dissertation<sup>1</sup> gibt BERNHEIMER an, daß die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure durch Destillation der angesäuerten Lauge und Auffangen der ausgetriebenen schwefligen Säure nicht einwandfrei ist, weil bei Kocher- und Ablaugen während der Destillation ständig ein weiteres Abspalten von schwefliger Säure stattfindet. Bei Frischlauge sind die durch Destillation erhaltenen Werte stets niedriger als die durch direkte Titration mit Jodlösung erhaltenen. Er empfiehlt deshalb im gewissen Gegensatz zu vorstehenden Darlegungen die direkte Titration mit Jodlösung. Für die Bestimmung der freien schwefligen Säure ist die Titration mit  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge zu verwerfen, weil sowohl Frischlaugen, als auch Kocher- und Ablaugen freie organische Säuren enthalten können, welche natürlich mittitriert werden. Zur Bestimmung von freier schwefliger Säure in Frischlaugen empfiehlt BERNHEIMER folgende indirekte Methode:

In einem Teil bestimmt man die gesamte schweflige Säure durch Titration mit Jodlösung. In einem anderen Teil fällt man Schwefelsäure mit Chlorbarium und in einem dritten Teil Kalk mit Ammoniumoxalat. Dann bindet man die Schwefelsäure an Kalk, berechnet den Rest des Kalkes als Calciummonosulfid, zieht die gebundene schweflige Säure von der Gesamtmenge ab und erhält so die freie schweflige Säure.

Enthält die Frischlauge freien Schwefel, so wird dieser durch Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, oxydiert und der Gesamtschwefel als Bariumsulfat ausgefällt. Da die schweflige Säure und die Schwefelsäure bereits bestimmt sind, läßt sich der freie Schwefel durch Rechnung leicht finden. Ein Ausschütteln der Lauge mit Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff u. a. führt nicht zum Ziel.

Schwierigkeiten bereitete bislang auch die Ermittlung des Chlormagnesiums in den Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken, sobald es, wie nach Einleitung dieser Endlaugen in die Flüsse, mit natürlichem Wasser, das stets Magnesiumcarbonat enthält, verdünnt ist. Eine von PFEIFFER<sup>2</sup> angegebene Methode erwies sich bei der Nachprüfung durch EMDE und SENST<sup>3</sup>, BOSSHARD und BURAWZOW<sup>4</sup> und andere<sup>5</sup> als nicht brauchbar. Neuerdings haben jedoch NOLL<sup>6</sup> einerseits, ZINK und HOLLANDT<sup>7</sup> andererseits, teilweise unter Benutzung der Angaben von HEYER<sup>8</sup>, bzw. von PRECHT<sup>9</sup> Methoden ausgearbeitet, durch welche mit einer für die Verhältnisse der Praxis brauchbaren Genauigkeit die Ermittlung des Chlormagnesiums im Flußwasser möglich ist. Die Methode von PRECHT in der von ZINK und HOLLANDT vorgeschlagenen Modifikation, die allerdings infolge des wohl nie fehlenden Chlorkalciums<sup>10</sup> stets etwas zu hohe Resultate geben muß, wird wie folgt ausgeführt:

<sup>1</sup> Beiträge zur Kenntnis des Sulfid-Zellstoff-Kochverfahrens nach System MITSCHERLICH von Dr.-Ing. NORBERT BERNHEIMER. C. F. Müllersche Hofbuchdruckerei, Karlsruhe i. Baden 1913.

<sup>2</sup> Z. angew. Ch., 22, 435 [1909].

<sup>3</sup> Z. angew. Ch., 22, 2038 [1909].

<sup>4</sup> Z. angew. Ch., 26, 70 [1913].

<sup>5</sup> Ztschr. Kali, Heft 3, 154 [1909].

<sup>6</sup> Ch.-Ztg., Nr. 106, 997 [1912].

<sup>7</sup> Ztschr. Kali, Heft 8, 185.

<sup>8</sup> Z. angew. Ch., 24, 154 [1911].

<sup>9</sup> Z. angew. Ch., 26, 151 [1913] und Ztschr. Kali, Heft 9, 210 [1913].

<sup>10</sup> Vgl. dazu auch S. 71.

Das zu untersuchende Wasser wird zwecks der  $\text{Ca}$ -Bestimmung kohlensäurefrei, durch Zugabe von Salzsäure verflüchtigt, vom kohligen Gase bei  $100^\circ$  getrennt und der Rückstand zur quantitativen Alkalität ausgearbeitet. Auf 20 ccm des kohlensäurefreien Wassers genügt eine Abscheidung von Zink zu 10 ccm und 2 bis 3 bis 10 ccm. Aus dem Magnesiumgehalt des kohlensäurefreien Filtrates wird der Gehalt des Wassers an Magnesiumsulfat berechnet, wobei sich aber aus chemischen Angaben nicht auf Calcium und Magnesiumgehalt des Calciumsulfats und Magnesiumsulfates zu schließen läßt und, falls der Nachweis über einen Nachweis wird, daß der Nachweis keine zu hoch gehalten werden. U. a. m. die Menge Magnesiumsulfat, welche durch Lösung von einem bestimmten Calciumsulfat mit Magnesiumsulfat, oder auch, wie man es auch kann, durch bestimmten Magnesiumsulfat (Mischsalz) ist zu bestimmen. Praktisch ist das in einem bestimmten, welches die Lösung von Calciumsulfat in Phosphorsäure für die meisten Konzentrationsverhältnisse des Wassers genügt, als Lösungsmittel genommen.

### Biologische Untersuchungsmethoden

Die Leistungsfähigkeit der biologischen Untersuchungsmethode kann nicht wohl treffender gekennzeichnet werden als Harter das schon bei ihm, indem er sagt: „Die Schäden der Fabriken, welche unsere Gewässer verunreinigen, sind und waren dem Biologen verständlichen Schritt an Grunde der Gewässer so fest verzeichnet, daß ihre Spuren noch nach Monaten entziffern werden können.“ Die Zuleitung von schlecht oder mangelhaft gereinigten Abwässern organischer Art kann zu gewissen, oft ganz wesentlichen Änderungen in der niederen Tier- und Pflanzenwelt eines Gewässers führen, indem sich vornehmlich solche Vertreter derselben ansiedeln, die bei der oben geschilderten Selbstreinigung der Gewässer eine ausschlaggebende Rolle spielen. Unsere Kenntnis dieser niederen Organismen ist jetzt so weit gediehen, daß wir ganz bestimmte Grade der Verunreinigung an dem Auftreten ganz bestimmter Leitorganismen (Saprobien) einerseits, an dem mehr oder weniger vollständigen Verschwinden solcher Formen (Katarhobien), welche sich nur in sauerstoffreichem, reinem Wasser ansiedeln, andererseits erkennen und kennzeichnen können (vgl. weiter 1). Man entnimmt zu diesem Zwecke Proben des Planktons mit einem Netze aus feiner Seidengaze und solche vom Flußbett mittels der Grundschleppe (Drumstick), unterwirft sie zunächst mit Hilfe einer Lupe einer vorläufigen Prüfung an Ort und Stelle und nimmt Teilproben für eine genauere Untersuchung und Identifizierung im Laboratorium. Schon bei der vorläufigen Untersuchung kann man oft die Stelle, von der aus eine gewisse Verunreinigung erfolgt ist, mit völliger Sicherheit auch dann erkennen, wenn zur Zeit der Untersuchung eine solche Verunreinigung nicht mehr erfolgt. Laichkräuter, Wasserpest, Quellmoos u. a. m. unter den Pflanzen, Flohkrebse (insbesondere *Gammarus pulex*), die Larve der Kriebelmücke (*Simulia venusta*), die Nayschmücke (*Aneides fluvialis*) u. a. m. unter den Tieren sind plötzlich nicht mehr oder doch nur noch in ganz vereinzelten Exemplaren aufzufinden. Dagegen stößt man auf *Sphaerobolus natans*, *Leptomus lacteus*, *Beggiatores* u. a. m. (vgl. S. 85) und auf Rhizopoden, Flagellaten, den charakteristischen gewässertypischen Rasse des Carchesium-Lachmanni, Schlammwürmer, Schlammwürmer (Limnæen), Teller-schnecken (Planorbien) u. a. m. Dabei ist allerdings immer und namentlich bezüglich der Pflanzen zu beachten, daß nur ihr massenhaftes Auftreten schwere Rückschlüsse zuläßt. Die charakteristischen Beggiatores u. B. sind da, wo sie in großen Massen angetroffen werden, ein sicheres Anzeichen für die unter Abwesenheit von Schwefelwasserstoff erfolgte Fäulnis erdalkalischer Stoffe. Versucht man aber Beggiatores in fast jedem, auch dem reinen Wasser des Flußbette.

Handelt es sich nicht um die Zuleitung von Abwässern mit vorwiegend organischen kaliumhaltigen Stoffen, sondern um Säuren, Alkalien oder salzsaure

<sup>1) Über den Einfluß zahlreicher Säuren auf die Beschaffenheit der Flüsse. Bericht über den 1. Internationalen Kongress für Hygiene und Desinfektion, Berlin 1906.</sup>

Stoffe, so reduziert darauf die Tier- und Pflanzenwelt durch mehr oder weniger vollständiges Absterben, u. zw. auch dann in der Regel, wenn nur eine einmalige oder nur unregelmäßige Ableitung in Frage kommt. In solchen Fällen versagt die chemische Analyse nicht selten vollständig, während die biologische Untersuchung oft noch nach Wochen durch Vergleich der niederen Tierwelt vom Boden des Gewässers oberhalb und unterhalb der verunreinigten Strecke weitgehenden Aufschluß geben kann. Dabei ist natürlich zu beachten, daß der betreffende Wasserlauf nicht auf der ganzen Breite geschädigt zu sein braucht. Es kann sogar vorkommen, daß an beiden Ufern normale Verhältnisse gefunden werden, während der Schlamm in der Mitte des Wasserlaufes alle Anzeichen der ständigen Schädigung aufweist. Über mehrere derartige Beobachtungen berichtet z. B. Horst.<sup>1</sup>

Wie bei der chemischen, so spielt auch bei der biologischen Untersuchung die richtige Probenahme eine ausschlaggebende Rolle. Es ist durchaus nicht nötig, von allen entnommenen und an Ort und Stelle einer vorläufigen Prüfung unterzogenen Proben auch Teilproben für die Untersuchung im Laboratorium mitzunehmen. Diejenigen Teilproben aber, welche man zwecks späterer genauer Untersuchung nimmt, müssen wirklich charakteristisch sein. Allgemeine Regeln lassen sich hier schwer geben. Der Sachverständige muß von Fall zu Fall entscheiden. Grundsätzlich muß man sagen, daß je 1 Probe des Planktons, des Schlammes vom Bette des Gewässers und der Tier- und Pflanzenwelt der Ufer oberhalb der Einleitungsstelle der Abwasser, an bzw. 2 bis 3 m unterhalb dieser und ferner da, wo nach dem Augenschein die Beeinflussung der Abwasser auf Tier- und Pflanzenwelt aufhört, zu entnehmen ist. Meist werden noch Zwischenproben erforderlich werden, zumal wenn unterhalb der unverkennbaren Einflußsphäre des Abwassers noch Zuflüsse anderer Abwasser stattfinden oder stattgefunden haben. Bei der Entnahme der Planktonprobe muß man das Netz so in das Wasser führen, daß es den Boden nicht berührt, daß aber auch jede Berührung mit den Wasserpflanzen vermieden wird. Man läßt das Wasser mehrere Minuten durchströmen. Das weithalsige Glas, in welchem man die Teilproben mitnimmt, wird zu  $\frac{3}{4}$  mit Wasser gefüllt, das an derselben Stelle entnommen ist. Oft tropft aus dem Netz noch so viel Wasser ab, wie dazu erforderlich ist. Zur Konservierung benutzt man zweckmäßig Formaldehyd. Es genügt durchaus, wenn man der Probe auf 1 l schätzungsweise 25 bis 50 ccm der unter der Bezeichnung Formalin bekannten Formaldehydlösung hinzusetzt; nur bei größeren Tieren gebe man bis zu 100 ccm. In analoger Weise werden auch die anderen Proben entnommen. Tote Fische können, wenn sie noch nicht in Verwesung übergegangen sind, in ein reines weißes Tuch, das mit verdünntem Formalin getränkt wurde, eingewickelt werden. Die Untersuchung soll stets nur von Spezial-sachverständigen vorgenommen werden.

Aus den Darlegungen dürfte zur Genüge hervorgehen, daß die biologische Untersuchungsmethode der chemischen nicht nur gleichwertig ist, daß man vielmehr ohne sie heute überhaupt nicht mehr bei der Beurteilung von Abwasser-verunreinigungen auskommt. Es ist nicht gängig, daß der Chemiker, wie das auch jetzt noch vorkommt, sich auf den Standpunkt stellt, der Biologe möge wohl mittels seiner Untersuchungsmethoden ebenfalls imstande sein, Abwasser-*verunreinigungen* in Wasserläufen festzustellen, er halte sich aber als Chemiker lediglich an den Ausfall seiner Analysen. Man muß vielmehr von jedem Chemiker, der sich mit Abwasseruntersuchungen beschäftigen will, verlangen, daß er sich zum mindesten

<sup>1</sup>„Die biologische Untersuchungsmethode bei Fischwässer-*verunreinigungen*.“ Allgemeine Fischerei-Zeitung 1904, Nr. 11, 205.

so weit mit den biologischen Untersuchungsmethoden vertraut macht, wie das zur richtigen Probenahme und zur Anstellung der nötigen Voruntersuchungen erforderlich ist. Ohne gleichzeitige und gleichwertige Berücksichtigung der 3 zueinander gleichberechtigten Faktoren, Ortsbeobachtung, chemische und biologische Untersuchung, sollte in der Regel ein entscheidendes Urteil nicht abgegeben werden.

### Beurteilung der Untersuchungsergebnisse

Zwar ist oben (§ 11) ausgeführt, daß die Grenze des Gemeingewöhnlichen oder Gemeinüblichen nie von Fall zu Fall gezogen werden kann. Immerhin findet man doch bei allen 3 Untersuchungsmethoden Anzeichen, welche ein gewisses Urteil darüber gestatten, ob eine Verunreinigung das durchschnittliche Maß des Gemeingewöhnlichen übersteigt oder nicht. Als Merkmale dafür seien bezüglich der wichtigsten Abwasserarten hier genannt:

#### A. Ortsbeobachtung.

1. Eine bei der Annäherung gegen Wind schon aus einiger Entfernung vom Ufer aus durch den Geruchssinn wahrnehmbare stinkende Fäulnis;
2. starke Verschmutzung des ungesiebert abfließenden Wassers, insbesondere wenn damit fortgesetztes Aufsteigen von übelriechenden Gasblasen verbunden ist, die ihrerseits dann und wann mehr oder weniger in Klümpen zusammenhängende Schmutzstoffe mit an die Oberfläche bringen;
3. Aufsteigen von Gasblasen in Verbindung mit dem unter 2 geschilderten Ungeheimen beim Aufrühren des Flußbettes an nicht gehemmten Abflußstellen;
4. Ansammlung starker Mengen faulig riechenden Schlammes auf größeren Strecken des Flußbettes bei einem durch Wehre oder sonstige Stauvorrichtungen mehr gehemmten Abfluß;
5. vollständiges Fehlen jeglichen Pflanzenwuchses an den in der Regel nur bei hoher Wasserführung vom Wasser bedeckten Böschungen;
6. Anhaften von Schlamm an den in das Wasser hineinragenden Pflanzen und sonstigen Gegenständen;
7. stark geprühtes Aussehen mit ausgesprochener Färbung des Flußwassers;
8. Auftreten der unter 2 bis 4 geschilderten Erscheinungen vor Wehren oder sonstigen Stauvorrichtungen;
9. massenhaftes Auftreten von Pilzen oder Algen.

#### B. Chemische Untersuchungen.

1. Ganz ausgesprochen stark alkalische oder ebenso ausgesprochen stark saure Reaktion des Wassers;
2. Auftreten eines schon bei Entnahme der Wasserprobe deutlich wahrnehmbaren Geruchs nach Schwefelwasserstoff;
3. rasches Auftreten einer intensiven Nachfäulung in einer bei der Entnahme noch nicht nach Schwefelwasserstoff riechenden Wasserprobe;
4. Auftreten einer noch unmittelbar intensiven Nachfäulung in einer bei der Entnahme noch geruchlosen Schlammprobe oder am Bodensatz von den Wasserproben. Bei dem Schlamm ist zu unterscheiden zwischen solchem, der vor einem Wehr entnommen wurde, und solchem, der aus dem Flußbett an einer Stelle entnommen wurde, wo der Abfluß durch Stauvorrichtungen nicht gehemmt wurde;
5. hohes Gehalt an gelösen, kohlensauren Salzen in den titrimetrischen Wasserproben.

6. Jähner Glukverfall der filtrierten Wasserproben unter Auftreten starker Schwefelfäulung und charakteristischer Gerüche;

7. schwache Nachfäulung des bei der Entnahme absolut nicht fauligen Wassers, bzw. nicht fauliger Schlammproben

### C. Biologische Untersuchung

In einer meiner Erfahrungen entsprechenden, im übrigen sehr präzisen Fassung hat MEZ<sup>1</sup> die Kennzeichen, wie folgt zusammengestellt: „Von der Beobachtung ausgehend, daß industrielle Abwässer bei Anwendung aller technisch möglichen Hilfsmittel nur so weit gereinigt werden können, daß in ihnen nur noch *Leptomit* als Leitorganismus vorkommt, ist die Grenze der „Gemeinüblichkeit“ der Wasserverschmutzung bei der durch genannten Pilz charakterisierten Stufe zu ziehen.

Diese Stufen der Wasserverunreinigung sind:

1. Wasserverpestung: Stadium der stinkenden Fäulnis, charakterisiert durch Mengen von *Beggiatoa* sowie durch Bakterien-Zoogloen.

2. Starke Wasserverschmutzung: Das Wasser ist zwar nicht an Ort und Stelle faul, aber es geht, in Gläsern aufbewahrt, rasch in Fäulnis über. Charakterisiert durch: *Sphaerotilus natans*, *Oscillatoria Froelichii*.

3. Geringere Wasserverschmutzung: Das Wasser ist beim Stehen nicht oder kaum mehr fäulnisfähig. Leitorganismen: *Leptomit lacteus*, *Fusarium aquaeductum*, *Carchesium Lachmanni*.

4. Leichte Wasserverunreinigung: Das Wasser nähert sich physikalisch und chemisch dem normalen Zustand. Leitorganismen. *Chlorella dichotoma*, Auftreten von *Melosira varians*.

Stufen 1 und 2 liegen oberhalb, Stufen 3 und 4 unterhalb der „das Gemeinübliche überschreitenden“ Wasserverunreinigung; als charakteristisch hat nur das massenhafte Auftreten der Leitorganismen zu gelten.“

Natürlich muß man sich hüten, auf Grund einiger weniger der hier aufgezählten Beobachtungen ein Urteil abzugeben. Das könnte leicht zu verhängnisvollen Folgerungen führen. So kann z. B. die intensive Färbung eines Flußwassers von Abwassern aus Papierfabriken verhältnismäßig harmlos sein. Ein unter Umständen recht hoher Gehalt an gelösten oxydierbaren Stoffen braucht für sich allein noch kein Anzeichen für eine das Maß des Gemeingewöhnlichen übersteigende Verunreinigung zu sein. Dasselbe gilt für die unter B, 7 gekennzeichnete schwache Nachfäulung oder für das unter A, 8 angegebene. Wo aber alle unter A bis C aufgezählten Kennzeichen oder doch der größere Teil derselben zutrifft, kann man über die Formulierung des Urteils unter normalen Verhältnissen kaum noch im Zweifel sein.

### Schädlichkeit der Abwasser.

Über die Schädlichkeit der einzelnen Abwasserarten ist bereits in den vorausgegangenen Ausführungen an den verschiedensten Stellen das wichtigste gesagt. Es genügt hier deshalb eine kurze summarische Zusammenstellung. Bezüglich der Abwässer, welche durch ihren Gehalt an fäulnisfähigen organischen Stoffen gekennzeichnet werden, ist grundsätzlich zunächst festzuhalten an dem oben (S. 33) bereits hervorgehobenen Unterschiede zwischen infektionsverdächtigen, bzw. infektiösen und solchen, welche nach ihrer ganzen Entstehungsweise pathogene Bakterien

<sup>1</sup> HAGER-MEZ, Das Mikroskop und seine Anwendung, 11. Aufl. 1912, 244.

nicht enthalten können. An dieser Teilung ist wohl angeschlossen der Ausführungen auf S. 63, 64 beizubehalten, aus welchen hervorgeht, daß bei Reinigung nach guter Reinigungsverfahren diese Bakterien in der Regel keine großen Fäulnisquantitäten bilden und in allerdings wohl nur ausseren Ausnahmefällen auch durch veränderten Beschaffenheit der Abwässer während oder nach der Reinigung ganz unschädlich gemacht werden können. Im übrigen darf nicht vergessen werden, daß die Fäulwirkung gleicher Mengen organischer Substanzen stets wesentlichst verschieden unter sonst gleichen Voraussetzungen im Verhältnis auch die gleichen Erklärungen in physikalischer, chemischer oder biologischer Hinsicht notwendig. Dies ist bereits nicht der Fall. Nach dieser Richtung über die geringe und solche Abwässer einen ungünstigen Einfluß aus, welche vorwiegend löslichstoffhaltige organische Stoffe enthalten. Unter diesen verdienen wiederum ganz besonders diejenigen hervorgehoben zu werden, welche darüber noch einen hohen Grad an giftigen Kalksalzen aufweisen, z. B. die Abwässer aus Zuckern, Papierfabrik, Stärke- und Holzfabriken, ferner diejenigen aus Brauereien, Kiebsorten und Leinwandereien. Sie gehen nämlich nicht nur der Chlorürung des Vorflusses in den öffentlichen Sammelkanälen die stärksten Fäulnisveranlassung, wie alle übrigen in diese Klasse gehörenden Abwässer (schäffische, ausschaltbinder, Abwasserzirkeln u. m.), sondern sie bewirken darüber noch in höherem Grade als die letzteren eine sog. sekundäre Fäulnis, die oft noch schwerwiegender ist, als die primäre, bei der Fäulnis der eingeleiteten organischen Stoffe einsetzt. Diese sekundäre Fäulnis, die auch die Fäulnisfurchung aufweist, ist erst ziemlich weit unterhalb der Einleitungsstelle einzusetzen, so daß es zunächst, führen, daß gewisse Abwasserstoffe und andere Kalksalze, die an sich wenigstens am Leben bleiben, der Selbstreinigung der Vorflüsse (vgl. S. 63) wesentlichste Dienste leisten, beim Absterben in stinkende Fäulnis übergehen, die dann schon untragbare Zustände herbeiführt. Diese Fäulnis hängt von organischen kohligen Substanzen u. zw. bewirken sie dabei gewisse giftige Stoffwechsel. Unter diesen stehen es die vergärungsfähigen Hexosen (Zuckerarten) da, von, welche ganz besonders üppige Wachstungen der Pilze verursachen, weswegen falls die nach Untersuchungen Hering für einen Hefepilz, den *Sphaerulium natans* zu den man neben *Leptomyces laticus* und *Reggator* als am häufigsten vorkommt. Die beiden ersten bilden sich mit Vorliebe an Stellen mit starker Strömung, während *Leptomyces* bevorzugt diese, während man mit Hefenunterbreitung von *Sphaerulium* auch in Flüssen und Bächen mit nur langsamer Laufe sieht. Von dort mit 14 bis 16, von ihrem Standorte ausgehende Fäulnis besteht, in der Flutzeit findet man sie aber in flutenden Stagnation von Wäldern und Wasserpflanzen gebildet, die Besitz an kleinen, Hölzerchen u. d. Besonders üppig entwickeln sie sich an stehenden Stellen u. d., so daß die Wasserpflanzen besonders darunter zu leiden haben. Sie bilden Schäume und Pötte, die sich bei 10 Tagen von dem Land und die besonders, an in das Wasser eintretenden Zweigen und Stämmen den Eindruck von durch den Schäumen einer Schädigung machen. In Flüssen, wie in der Puppe bei Berlin, welche die Abfälle von stehenden Kanälen ausströmen, kann man sie in der kalteren Jahreszeit zu der sie besonders üppig wachsen, gelegentlich das ganze Bachbett ausfüllen sehen. Meist sind sie grauweiß oder gelblich, selten schwach rosa oder rein weiß gefärbt. Sonst man sie aus dem Wasser heraus, so fühlen sie sich schlüpfig an und sie geben in flutender Weise, wie manche Fische, durch ihren die Puppe, so schwebend an der den Ufersteinen sind, so leicht können sie leicht zerbrechen. In der Kälteperiode beschaffen sie folgenden beschaffenheit. Eine Puppenstadium war wegen Veranlassung eines

Wasserlaufes verklagt wurden. Der Kläger hatte insbesondere die massenhafte Ableitung von Papierfasern hervorgehoben, die sich überall absetzten und schließlich zum stinkenden Faulnis Veranlassung geben sollten. Die beklagte Fabrik gab das zwar an, konnte sich das aber angesichts ihrer wirksamen und sorgsam bedienten Vorrichtungen zur Zurückhaltung der Papierfasern nicht erklären. Bei der Ortsbesichtigung machte mich der Fabrikleiter auf die vornehmlich an flutenden Stengeln stehenden weißen Dröhren ausdrücklich aufmerksam. Als ich ihm erklärte, daß das überhaupt keine Papierfasern seien, wollte er das zunächst nicht glauben, bis er sich durch Anfühlen und Betrachtung mit der Lupe davon überzeugte.

In stagnierenden oder schwach fließenden Wässern, in welchen sich die eingedickten Abwässer unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzen, findet man den meist schwarzen Schlamm oft mit einer Massenvegetation von *Byrrhiza* spinnwebartig wie mit einem weißen Filz überzogen.

Diesem Abwasser mit organischen, faulnisfähigen Stoffen, welche nur einen geringen Stickstoffgehalt aufweisen und gleichzeitig arm sind an gelösten Kohlehydraten, können unter sonst gleichen Verhältnissen niemals so große Verunreinigungen bewirken, wie die soeben genannten. Dahin gehören Abwässer aus Spinnereien, Webereien, Bleichereien, Appreturanstalten, Zeugdruckfabriken, Papierfabriken, Farbereien u. a. m. Das Publikum klagt zwar oft sehr über diese Abwässer, namentlich dann, wenn sie stark gefärbt sind – in den meisten Fällen sind die Farbstoffe relativ unschädlich –, aber in Wirklichkeit können diese niemals zu so argen Belastigungen Veranlassung geben, wie die vorerwähnten Abwasserarten. Direkt und indirekt können jedoch die in manchen von ihnen in der Regel vorhandenen Faserstoffe Belästigungen und Nachteile hervorrufen. Direkt z. B. beim Überfluten von Bewässerungswiesen. Nach dem Abfließen oder Versickern des Wassers findet man dann die Fasern als filzartigen Belag auf den Wiesenpflanzen, denen dadurch Licht und Luft genommen werden kann, so daß sie verkümmern. Im Heu zerfallen diese Fasern später zu Staub, so daß das Verfüttern zu gesundheitlichen Schädigungen der Atmungsorgane führen kann und die Tiere jedenfalls derartiges Heu nur ungern fressen. Wesentlich größer kann der indirekte Schaden werden, den solche Fasern im Wasser kleinerer Flüsse und Bäche anrichten können. Sie bleiben mit Vorliebe an flutenden Stengeln u. s. w. in ähnlicher Weise haften, wie das oben von den Abwasserpilzen geschildert wurde. Hier bilden sie mit der Zeit natürliche Wehre zur Zurückhaltung fäulnisfähiger organischer Stoffe aus anderen Abwässern, die dann in Fäulnis übergehen, zum Wachstum von Abwasserpilzen und damit bei deren Absterben zu lokalen Fäulnisherden Anlaß geben. Ohne die an sich ziemlich unschuldigen Fasern wäre es dazu aber nicht gekommen.

Abwasser mit direkt giftig wirkenden Stoffen, z. B. aus Gasanstalten, Teer- und Ammoniakfabriken, Holzessigfabriken, aus gewissen chemischen Fabriken, Farbenfabriken u. a. m., können je nach ihrem Gehalt an Cyan- oder Rhodanverbindungen, Phenolen, Kresolen, teerigen Stoffen, Ölen u. a. m. bei ungenügender Verdünnung mehr oder weniger großen Schaden anrichten. Abwasser mit freien Mineralsäuren in solchen Mengen, daß das Säurebindungsvermögen des Vorfluters (vgl. S. 65, 70) nicht ausreicht, um die Säuren entweder gleich beim Einlauf oder doch wenige Meter unterhalb desselben zu binden, können alles organische Leben abtöten, was nicht nur auf die Fische, sondern oft noch in weit höherem Grade da, wo auch Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen eingeleitet werden, durch vollständige Aufhebung der Selbstreinigungskraft (vgl. S. 68) schädlich wirkt. Abwasser mit hohem Gehalt an Chloriden des Natriums, Magnesiums, Calciums wirken zwar

nicht direkt giftig, können aber im Übermaß Nachschick mannigfaltiger Art anrichten (vgl. § 59), so namentlich als Knochentrücker, als Rechenabwässer für Zuckerfabriken, Papierfabriken, Lederfabriken u. a. m. Die Gefahr in der öffentlichen geduldeten Benutzungen für landwirtschaftlichen Betrieb beim Trinken des Viehs und beim Bewässern der Wiesen besteht vor allem darin, wenn es sich um Mengen handelt, wie es doch häufig so groß ist, wie in den wasserarmen Zeiten in der Flussaue meist vorkommt. Auch die Fischzucht ist in die Gefahr ihre Brut und Nahrung (Plankton) und in die Überwinterung ganz gewaltig übermitten worden. Dagegen können sie so, wie das Fließwasser zum Trinken benutzt wird, in so großen Mengen so reichlich für die menschliche Gesundheit führen. Als unschädlich für die Gesundheit ist jedenfalls auch eine Menge von 0,15 g Chlormagnesium oder 1,5 g Chlornatrium im Liter Trinkwasser anzusehen, doch können geringere Mengen von unempfindlichen Menschen schon unangenehm am Geschmack, namentlich bei der Verwendung von kaltem und freizugewonnenem Wasser.

### Gesetzliche Bestimmungen.

In der Hauptsache regelt oder einzelne deutsche Bundesstaaten die Einleitung von Abwässern in die Gewässer für sich selbst. Einzelne Bundesländer haben sich die Gesetzgebung des Deutschen Reiches leihend, so die Reichsregierung ein einheitliches Wasserrecht nicht kennt. Das Landrechtsgesetz zum Bürgerlichen Gesetzbuche enthält nicht ausdrücklich das Wasserrecht des Reichsgewerblichen Vorschriften. Immerhin sind doch einige rechtsnormale Bestimmungen vorhanden, welche bei der Frage der Haftungsverpflichtung Anwendung finden können, nämlich:

#### *g) § 363 des Bürgerlichen Gesetzbuches:*

„Der Eigentümer hat zu einem Nachbarn, welcher ihm an einem Grundstück ein Recht erwirbt, die Gewässer, die in dem Grundstück fließen, zu erhalten.“

#### *h) § 900 des Bürgerlichen Gesetzbuches:*

„Der Eigentümer eines Grundstücks kann die Abwässerung desselben, die durch Regen, Schnee, Gewässer, Fließgewässer und durch andere natürliche Ursachen verursacht wird, nicht verhindern. Die Abwässerung ist jedoch nicht zulässig, wenn sie nach der Natur der Sache zu einer Verunreinigung des Grundstücks führt.“

Da die Abwässerung von Flüssen, Gewässern und dergleichen nicht zulässig ist, so ist die Abwässerung von Wasser erlaubt, so können auch Abwässer mit Wasser als Verschmutzung des § 900 gelten.

Für Abwässer aus solchen gewerblichen Anlagen, welche nach § 16 der Reichsgewerbegesetzgebung einer besonderen Genehmigung bedürftig sind, ist die in diesem Gesetzgebung Vorschriften anzuwenden. Nach § 18 derselben kann die Abwässerung zur Ableitung von Abwässern an solchen Anlagen in gewisse Bedingungen geknüpft oder auch ganz verboten werden. Als solche Bedingungen kommen z. B. in Betracht gewisse Vorschriften über die Art der Reinigung der Abwässer, wobei die zu errichtenden Reinigungsanlagen genau vorgeschrieben werden können, über die in einer bestimmten Zeit (Tag, Jahr) im Hochstfall abzuführende Abwassermenge, über die Reinigungsanlage in allen Vorläufen und die Art der Reinigung, über die völlige Erneuerung der Anlage, keine Fortsetzung und während der Dauer gewisser Ereignisse (z. B. mangelhafte Wasserführung) u. a. m.

<sup>1) Vgl. auch: J. H. Tiedt, Die Abwässer in der Landwirtschaft, ihre Reinigung und ihre Verwendung in und aus dem Gewässer, Berlin 1914.</sup>

Auf Grundlage des Artikels 4, Ziffer 15 der Reichsverfassung ist das Gesetz vom 30. Juni 1900, betr. die Bekämpfung gemeingefährlicher Krankheiten (Seuchengesetz) erlassen. In § 5 dieses Gesetzes wird bestimmt:

„Die Einrichtungen zur Entschaffung der Abfallstoffe sind festehend staatlich zu überwachen, die Gemeinden sind verpflichtet, für die Beseitigung von Müllkammern zu sorgen und können jederzeit geordnet werden, Einrichtungen zum Beseitigen gewässerspezifischer Krankheiten zu schaffen. Sind Maßnahmen notwendig, um davon die Gefahr anderer Bundesstaaten getrennt zu werden, so hat der Reichsanwalt die Herstellung und Erhaltung der Einheit in den Anordnungen der Landesbehörden zu sorgen und zu diesem Behufe das Exekutivrecht zu realisieren. In den letzten Fällen ist er berechtigt, die Landesbehörden unmittelbar mit Anweisungen zu versehen.“

In § 43 dieses Gesetzes wird die Bildung eines Reichsgesundheitsrates angeordnet. Durch Beschluß des Bundesrats vom April 1901 wurden dem Reichsgesundheitsrat u. a. folgende Aufgaben überwiesen:

„Dem Reichsgesundheitsrat werden mit Bezug auf die aus gesundheits- oder veterinärpolizeilichen Rücksichten gebotene Reinhaltung der das Gebiet mehrerer Bundesstaaten berührenden Gewässer nachgezeichnete Obliegenheiten übertragen:

a) Der Reichsgesundheitsrat hat bei wichtigeren Anlässen auf Antrag eines der beteiligten Bundesstaaten in Fragen, welche sich auf die vorbezeichnete Angelegenheit und auf die dabei in Betracht kommenden Anlagen und Einrichtungen (Zuführung von Kanal- und Fabrikwässern, sonstigen Schmutzwässern, Grubenwässern, Änderungen der Wasserführung u. dgl.) beziehen, eine vermittelnde Tätigkeit auszuüben, sowie gutachtliche Vorschläge zur Verbesserung der bestehenden Verhältnisse und zur Verhütung drohender Mißstände zu machen.

b) Der Reichsgesundheitsrat hat auf Grund vorgängiger Vereinbarung unter den beteiligten Bundesregierungen über Streitigkeiten, welche auf dem vorbezeichneten Gebiet entstehen, einen Schiedsspruch abzugeben.

c) Der Reichsgesundheitsrat ist in wichtigen Fällen befugt, auf dem in Rede stehenden Gebiet durch Vermittlung des Reichskanzlers (Reichsamt des Innern) Anregungen zur Verhütung drohender Mißstände oder zur Verbesserung vorhandener Zustände zu geben.“

Außerdem ist unter den verbündeten Regierungen die Vereinbarung getroffen, daß wichtige Fragen der bezeichneten Art, insbesondere über die Zuleitung von Fäkalien, häuslichen Abwässern oder Abwässern gewerblicher Anlagen, falls nach der Auffassung eines anderen Bundesstaates innerhalb seines Staatsgebietes die Reinhaltung eines Gewässers gefährdet wird und eine Einigung in der Sache sich nicht erzielen läßt, nicht endgültig erledigt werden, bevor der Reichsgesundheitsrat „gutachtlich“ gehört worden ist. Tatsächlich ist letzteres inzwischen auch in einer ganzen Reihe von Fällen geschehen. Wiederholt ist auch seitens der beteiligten Bundesregierungen seinen Ratschlägen Folge gegeben worden. In anderen Fällen ist das aber nicht geschehen. Überall da, wo die Frage der Gesundheitsgefährdung nicht in Frage kommt und damit das vorerwähnte Seuchengesetz nicht in Anwendung kommen kann, ist in Deutschland die Auffassung des Reichsgerichts maßgebend. Nachdem sich dieses erstmalig durch Urteil vom 19. April 1882 dahin ausgesprochen hatte, daß der Uferbesitzer an einem Privatflusse berechtigt sei, jeder oberhalb seines Besitzes stattfindenden Zuleitung außer derjenigen von Regen- und Quellwasser zu widersprechen, hat es diesen praktisch überhaupt undurchführbaren Standpunkt in einer Reihe weiterer Entscheidungen wieder verlassen, bzw. stark eingeschränkt. Im Reichsgerichtsurteil vom 2. Juni 1886 wird der schon oben (S. 67) näher gekennzeichnete Grundsatz aufgestellt, daß der Uferbesitzer eines Privatflusses sich diejenigen Zuleitungen in den Fluß gefallen lassen muß, die das Maß des Regelmäßigen, Gemeinüblichen nicht übertreffen. In den Reichsgerichtsurteilen vom 18. September 1886 und 5. Februar 1887 wird dann bestimmt, daß es Sache des Klägers sei, den Nachweis dafür zu führen, daß eine Überschreitung des Gemeinüblichen und Regelmäßigen tatsächlich stattgefunden habe. Im Urteil vom 22. Dezember 1897 schließlich wird dann ganz eindeutig folgendes festgelegt:

„Das Wasser eines öffentlichen, wie eines Privatflusses ist der von der Natur gegebene Abflußtrinne, nicht nur für das vom Boden selbst abfließende, sondern auch für das vielfach mit fremden Stoffen vermischte Wasser, welches zu Wirtschaftszwecken gedient hat und künstlich herbeigeführt werden muß.“

Eine einheitliche Regelung der Abwässerung für das ganze Gebiet des Deutschen Reiches wäre dringend wünschenswert. Es hat auch so Versuchen dazu nicht gefehlt. Erst unter dem 16. November 1912 hat das preussische Abgeordnetenhaus bei Gelegenheit der Beschlußfassung des neuen preussischen Wassergesetzes eine dahingehende, weiter unten (§ 50) im Wasserlaufe mitgeteilte Resolution angenommen. Trotzdem bleibt zu befürchten, daß es in absehbarer Zeit in Deutschland nicht zu einer so weitgehenden Regelung kommen wird, daß tatsächlich die gesamte Überwachung einheitlich durch das Reich geschehen würde. Die Bundesstaaten dürften sich in ihrer Mehrheit kaum dazu bereit finden, auf ihre Hoheitsrechte nach dieser Richtung zu verzichten.

In den größeren deutschen Bundesstaaten sind in den letzten Jahrzehnten neue Wassergesetze erlassen, in welchen auch die Frage der Flußverunreinigung im Sinne der modernen Entwicklung geregelt ist. Nachdem in Preußen ein solches Gesetz bereits 1887 erlassen wurde, folgten Elsass-Lothringen 1891, Baden 1899, Württemberg 1900, Hamburg 1905, Bayern 1907, Sachsen 1909 und Preußen 1913. Durch das neue preussische Wassergesetz, das im Laufe des Jahres 1914 in Kraft treten wird, werden nicht weniger als 76 teilweise wenig wertvolle Einzelgesetze aufgehoben. Das Gesetz stellt zunächst den Grundsatz auf, daß in der natürlichen, wie auch in die künstlichen Wasserläufe bestimmt die in der Haushaltung und Wirtschaft entstehenden Abwässer einleiten darf, soweit dies nicht mittels gemeinsamer Anlagen erfolgt und soweit dadurch anderen die Mitausübung des Gemeingebruchs nicht unmöglich gemacht oder doch erheblich erschwert wird. Darüber hinaus darf die Einleitung von Abwässern in Wasserläufe fernerhin nur auf Grund einer besonderen Verleihung erfolgen. Das neue Gesetz führt zu dem Zwecke das dem geltenden Rechte unbekannte Verleihungsverfahren ein. Ist von einer solchen Verleihung eine Verunreinigung des Wasserlaufes zu erwarten, so darf sie nur unter Vorbehalt erhöhter Anforderungen in bezug auf die Reinigung der Abwässer erteilt werden. Stehen der Einleitung von Abwässern überwiegende Rücksichten des öffentlichen Wohles entgegen, so ist die Verleihung ganz zu verweigern. Wohlerworbene ältere Rechte werden von diesen Vorschriften nicht berührt. Als solche gelten z. B. die bis zum Inkrafttreten des Gesetzes auf Grund des § 10 der Reichsgewerbegesetzgebung erteilten Genehmigungen zur Ableitung von Abwässern. Die nicht auf besonderem Titel beruhenden Rechte bleiben nur insoweit und so lange aufrecht erhalten, als rechtmäßige Anlagen zu ihrer Ausführung vorhanden sind, vorausgesetzt, daß diese Anlagen vor dem 1. Januar 1915 errichtet sind, oder daß vor diesem Zeitpunkt mit ihrer Einrichtung begonnen ist.

Besonders schwerwiegend sind die Strafen, welche beim Verstoß gegen die Reinhaltung der Flüsse angedroht werden. Wer nämlich vorsätzlich den Befehl Reinhaltung des Gewässers getroffenen Bestimmungen zuwider handelt, wird mit Geldstrafe bis zu 1000 M. oder mit Gefängnis bis zu einem Jahre bestraft. Unabhängig von der Verfolgung der eigentlichen Täter ist der Unternehmens- oder Betriebsleiter mit Geldstrafen von 50–5000 M. zu bestrafen, wenn die Zuwiderhandlungen mit seinem Vorwissen geschehen sind, oder wenn er bei der nach den Verhältnissen möglichen eigenen Beachtung des Betriebes oder bei der Auswahl oder der Beaufsichtigung des Betriebsleiters oder Aufsichtspersonen so an der

erforderlichen Sorgfalt hat fehlen lassen. Es steht zu erwarten, daß in Preußen durch die Bestimmungen des Gesetzes eine gewisse Besserung in der Reinhaltung der Wasserläufe bewirkt werden wird. Das kann selbstredend nur dadurch erreicht werden, daß den Städten und gewerblichen Betrieben größere Lasten auferlegt werden, da man die Entwicklung der Städte nicht hemmen kann und es auch den Absichten des Gesetzgebers nicht wohl entsprechen kann, eine weitere Ausdehnung der Industrien, welche Abwasser liefern, zu unterdrücken (vgl. S. 71). Einen völligen Schutz kann aber das Gesetz deshalb nicht gewähren, weil die meisten Flüsse Preußens das Gebiet anderer Bundesstaaten durchfließen und die oben wiederangegebenen reichsgerichtlichen Bestimmungen den preussischen Behörden weder direkt noch durch Vermittlung des Reiches hinreichend Handhaben bieten, in allen Fällen eine nach ihrer Auffassung das zulässige Maß überschreitende Verunreinigung wirksam zu verhindern. Deshalb hat auch das preussische Abgeordnetenhaus am 16. November 1912 im Anschluß an das neue preussische Wassergesetz die schon oben erwähnte Resolution folgenden Wortlautes angenommen:

In Rücksicht auf die Tatsachen, daß

a) die verschärften Bestimmungen dieses Gesetzes über die Reinhaltung der Flüsse ihren Zweck nicht erreichen können, wenn und solange solche gesetzliche Bestimmungen in den anderen Bundesstaaten fehlen und

b) in diesen Bundesstaaten schon Anlagen geschaffen und noch in großer Zahl in der Vorbereitung sind, welche unter wesentlich leichteren Bestimmungen als den jetzt schon in Preußen bestehenden Vorschriften ihre Abwässer den Flüssen zuführen und diesen Umständen ihre Entstehung verdanken,

die Königliche Staatsregierung zu ersuchen, im Bundesrat dahin zu wirken, daß gesetzliche oder andere Maßnahmen getroffen werden, welche diesen Umständen baldmöglichst abhelfen.

**Literatur:** GEORG ADAM, Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage, dargestellt für die Industrie unter besonderer Berücksichtigung der Textilveredlungs-Industrie. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, 1905. — A. BACKHAUS, Allgemeiner Wirtschaftsplan für die Rieselgüter der Stadt Berlin, vorgelegt im Oktober 1904. Berlin, W. & S. Loewenthal 1905. — A. BACKHAUS, Landwirtschaftliche Versuche auf den Rieselgütern der Stadt Berlin im Jahre 1904. Berlin, Paul Parey 1905.

H. BENEDIKT, Die Abwässer der Fabriken. Stuttgart, Ferdinand Enke 1897. — G. BONNE, Die Notwendigkeit der Reinhaltung der deutschen Gewässer. F. Leineweber, Leipzig 1901. — G. BONNE, Neue Untersuchungen und Beobachtungen über die zunehmende Verunreinigung der Unterelbe. 2. Auflage. F. Leineweber, Leipzig 1902. — G. BONNE, Wichtigkeit der Reinhaltung der Flüsse, erläutert durch das Beispiel der Unterelbe bei Hamburg-Altona. F. Leineweber, Leipzig 1905. — G. BONNE, Über die militärische Bedeutung der Reinhaltung unserer deutschen Gewässer. F. Leineweber, Leipzig 1901. — J. BRIX, Wie sind Schiffsfahrtskanäle vor mißständiger Verunreinigung zu schützen? F. Leineweber, Leipzig 1902. — WILHELM BRUCH, Das biologische Verfahren zur Reinigung von Abwässern. Berlin, Naturwissenschaftliche Verlagsanstalt 1899. — B. BURKHARDT, Die Abfallwässer und ihre Reinigung. Berlin, Julius Springer 1897. — F. W. BÜSING, Die Städtereinigung. Grundlagen für die technischen Einrichtungen der Städtereinigung. Stuttgart, Arnold Bergsträßer 1897. — H. CLASSEN, Neue Untersuchungen über die Grenzen und hydrometrischen Werte der Selbstreinigung fließender Gewässer. F. Leineweber, Leipzig 1899. — Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft, Apparate und Transportwagen zur Verwertung und Beseitigung von Tierkadavern und Schlachthofkontinkaten, Prüfungsbericht erstattet von Frankel-Halle, Fischer-Berlin, Stutzer-Königsberg, H. Thiesing-Berlin, Vibrans-Wendhausen. Berlin, Paul Parey, 1908. — DUNBAR, Leitfaden für Abwasserreinigungsfrage. 2. Auflage. München und Berlin, R. Oldenbourg 1912. — DUNBAR und K. THUMM, Beitrag zum derzeitigen Stande der Abwasserreinigungsfrage mit besonderer Berücksichtigung der biologischen Reinigungsverfahren. München und Berlin, R. Oldenbourg 1902. — FRIEDRICH WILHELM DÜNKELBERG, Die Technik der Reinigung städtischer und industrieller Abwässer durch Berieselung und Filtration. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn 1900. — R. ESCALES, Industrielle Chemie. Stuttgart, Ferdinand Enke 1912. — K. FARNSTEINER, P. BUTTENBERG, O. KORN, Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser. München und Berlin, R. Oldenbourg 1902. — Kaiserliches Gesundheitsamt, Gutachten. Die Errichtung von Rieselfeldern für die Stadt Braunschweig in Steinhof. Braunschweig, Joh. Heinr. Meyer 1894. — C. F. GÖHRING, Beiträge zur Reinigung von städtischen und Fabriksabwässern. F. Leineweber, Leipzig 1904. — HANS GRANDKE, Die Rieselfelder von Berlin und die Spüljauche unter besonderer Berücksichtigung ihrer chemischen Beschaffenheit. Berlin, Bodo Grundmann 1892. — C. HAGER, Über die Aufnahme

Im Kernbereich in das Herpesvirus Genom. Ein stark abgeschwächter Virus hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Frage der Produktivitätssteigerung sowie Taktänderungen. Dieser Virusbereich ist inaktiv und

**Acenaphthen** ist in der Steinkohlenteer enthalten und lediglich aus diesem gewonnen, findet Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}$ . Es wurde 1867 von Brunner in der im Steinkohlenteer aufgefunden (A. suppl. 5, 372 [1867],  $C = 65, 507$ ) und bildet sich aus  $\alpha$ -Athylnaphthalin, wenn man diesen Körper durch hellrothglühende Porzellanröhren leitet:

$C_{12}H_{10} \rightarrow C_{12}H_8 + C_2H_2$  (BRUNNER und BARRY, A. 166, 135), oder in gleicher Weise bei der Einwirkung von Athylen auf Naphthalin (BRUNNER, A. suppl. 5, 372 [1867]), oder schließlich bei der Einwirkung von Athylen auf Benzol im weißglühenden Rohre (BRUNNER, J. 1866, 544).

Da es bei 278° siedet, so ist es in den entsprechenden Fraktionen des Steinkohlenteers, also im Anthracenolcollauf oder in den letzten Anteilen des Schweröls zu suchen, und es wird aus diesen in den Teerproduktenfabriken, neuerdings sogar in größeren Mengen, nach nicht allgemein bekanntem Verfahren hergestellt. Die im Steinkohlenteer vorhandenen Mengen sind nicht unbeträchtlich, indessen ist die Gewinnung des Acenaphthens wegen seiner großen Löslichkeit, und da in den entsprechenden Fraktionen auch andere feste Kohlenwasserstoffe von ähnlichen Eigenschaften vorhanden sind, nicht ganz einfach. Man bedient sich in der Hauptsache der fraktionierten Destillation und der Krystallisation.

Das im Handel befindliche Produkt ist meist 90–95 % ig. Aus diesem erhält man leicht den Reinkörper durch Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln, besonders Alkohol (vgl. auch BRUNNER und DORP, A. 172, 264 [1874]), in dem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist.

Acenaphthen besitzt in reinem Zustande ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und schießt aus seiner Lösung in Alkohol oder Benzin in farblosen, charakteristischen Nadeln von bis zu mehreren Zentimetern Länge an, wodurch es sich von Fluoren und anderen Teerkohlenwasserstoffen von ähnlichem Siedepunkt gut unterscheidet. Es schmilzt bei 95° und siedet unzersetzt bei 278° corr.

Es bildet mit Schwefelsäure eine Sulfosäure, mit Brom Bromacenaphthen und wird durch Salpetersäure nitriert. Das orangefarbige Pikrat  $C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  schmilzt bei 161° und ist sehr beständig.

Bei der Oxydation gibt das Acenaphthen je nach den Bedingungen Acenaphthenon, Acenaphthenchinon, Naphthalsäure und schließlich Hemimellithsäure.

**Acenaphthenon**,  $C_{12}H_8O$ , erhält man am besten, aber immerhin in schlechter Ausbeute beim Eintragen von Zinkstaub in eine siedende Eisessiglösung von Acenaphthenchinon (GRAEBE und GFELLER, A. 276, 12 [1893]). Nach dem D. R. P. 230237 der BASF kann es hergestellt werden, indem man das Cholid oder Bromid der  $\alpha$ -Naphthylessigsäure mit oder ohne Anwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit Aluminiumchlorid behandelt. Es krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 121°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol und schwer löslich in Ligroin. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig geht es in Acenaphthylen,  $C_{12}H_8$ , über. Durch Kondensation mit  $\alpha$ -Isatin- oder Naphtisatinderivaten entstehen Küpenfarbstoffe (D. R. P. 237719, Bayer), die aber offenbar nicht im Handel sind.

**Acenaphthenchinon** entsteht bei der Oxydation von Acenaphthen mit Eisessig und Natriumbichromat, die unter genau einzuhaltenden Bedingungen auszuführen ist, wenn man gute Ausbeuten erhalten will (vgl. GRAEBE und GFELLER, A. 276, 4 [1893]). Als Nebenprodukt entsteht Naphthalsäure. Es krystallisiert und sublimiert in gelben Nadeln vom Schmelzp. 261° und hat technische Bedeutung.

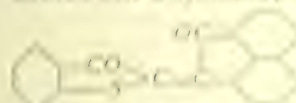
Naphthalensäure, Naphthalin-1-Karboxylsäure  $C_{10}H_7(COOH)$ , wird bei der Oxydation von Acenaphthen mit Chromsäuregemisch erhalten (Hofm. und Dohle, *J.* 172, 266 [1874]; Clausen und Griesner, *B.* 26, 553 [1893] und Zeller, lange, sehr dünne Nadeln; Sie ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht löslich in warmem Alkohol. Naphthalensäure schmilzt nicht unterhalb sondern geht bei 240–250° in das Anhydrid über. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es Tricarbonsäure (Benzoltricarbonsäure 1, 2, 3) (Clausen und Griesner, *J.* 280, 217 [1895])

Interessant ist die Überführung des Acenaphthens in Triphenylamin, vermittle Schwefels (Rathenow, *Z.* 36, 180 [1901]; Tagenschlager und Gutzwiller, *B.* 36, 962 und 975 [1903] sowie seine Dehydratung zu Vornaphthalin  $C_{10}H_8$  (Horn, *B.* 4, 172, 175–181, und *B.* 6, 71 [1871]).

Den Reingehalt eines Produktes an Acenaphthen kann man durch Oxydation zu Naphthalensäure, die unter bestimmten, scharf charakteristischen Bedingungen löslich ist, ermitteln.

Das Acenaphthen resp. das Acenaphthenchinon hat in unserer Zeit steigende Verwendung in der Färbereimaiserie gefunden u. zu besonders bei Herstellung von roten Köpferfarbstoffen.

Die von Claus zuerst angeführte Reaktion besteht darin, daß man Acenaphthenchinon mit Oxydianaphthen oder seinen Abkömmlingen kondensiert und Produkte von nebenstehender Formel erhält, die unter dem Namen Elbas (scharlach *Elbas*), Tetrindigoanilinfarbstoff 2 G (*Küln*) und Helindon (scharlach *Elbas*) (*M. L. R.*) 6 und Indigoide Farbstoffe in den Handel kommen.



**Acerdol** = Calciumpermanganat. Antisepticum.

**Acetaldehyd** (Aethanal),  $C_2H_4CHO$  kommt als Oxydationsprodukt des Alkohols im Rohspirit (vg. z. B. Köchlin, *B.* 4, 718 [1871]) und spurenmäßig im Wein (Dietrich, *Ch. Zentr.* 1907, 1, 226) vor, ferner in reinem Flügelleim (Kramm, *Ch. Zentr.* *B.* 9, 1923 [1896]). Der Acetaldehyd ist das erste Oxydationsprodukt der Alkohole; er entsteht aus ihm durch Oxydation und zwar verwendet man als Oxydationsmittel feine Bromsäure und Schwefelsäure. Zur Zeit wird derselbe dagegen durch Oxydieren des mit Äthylalkoholmischungen beladenen Luft, gewöhnlich katalytisch wirkende Metalle dargestellt. Ein großer Teil des auf dem Markt befindlichen Acetaldehyds scheint als Nebenprodukt bei der Rectifikation der Vorläufer des Holzdestillats gewonnen zu werden, jedoch enthält der so hergestellte Aldehyd noch Körper mit ähnlichem Siedepunkt und ist ca. 95–98%ig.

Eine Zeilung schenkt man den Acetaldehyd auch aus den Verbindungen der Oxidation als, in welchem er vermutlich durch Autoxydation des Alkohols entstanden ist. Auch wurde er aus Milchsäure durch Erhitzen Gemischen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt nach der Gleichung:



Das hieraus gewonnene Milchsäuregemisch wurde durch Erhitzen mit Wasserstoff dargestellt.

Diese synthetischen Methoden sind im Detail zu beschreiben, nachdem es in jüngster Zeit gelungen ist, den Aldehyd in glatter Weise aus Acetylen technisch darzustellen, wenn sich für den Aldehyd eine große Verwendung in der organischen chemischen Grundindustrie im Ausgangspunkte der Übergang zu anderen Verbindungen, insbesondere Essigsäure, Essigsäureäthylester, Alkal und seine Derivate und vollkommene für die Schmelzpolymerisation.

Nach der *D. R. P.* 25016 und 25017 von M. Bismarck, welche Verfahren erfinden hat, wird eine Lösung von Acetaldehyd in einem Lösungsmittel

einer andern Säure bei einer Temperatur unterhalb  $50^{\circ}$  mit Acetylen unter starkem Röhren behandelt, wobei sich eine Mischung von Paraldehyd und Acetaldehyd abscheidet. Das Reaktionsprodukt wird abgelebert oder aber durch Erwärmen, ev. im Vakuum, abdestilliert.

Nach einem Beispiel der Patentschrift wird eine Mischung von 10 p. Quecksilberoxyd mit 90 p. 15–20% Schwefelsäure mit 15–20% mit Acetylen unter Umrühren behandelt. Danach wird abdestilliert. Die Abscheidung des Aldehyds während der Reaktion kann durch Zusatz eines in schwach saurer bzw. durch gleichzeitige Anwendung eines in der Säure unlöslichen AldehydabscheidungsmitteIs bewirkt werden v. *D. R. P.* 253103, 253705.

Nach dem *F. P.* 455370 des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg, wird Acetylen in heiße, verdünnte (nicht mehr als ca. 6%ige) Schwefelsäure, welche Quecksilberoxyd enthält, eingeleitet, wobei gleichzeitig der Aldehyd abdestilliert. Der Prozeß ist also hier ein kontinuierlicher. Ein Vorteil des letzten Verfahrens besteht darin, daß das Quecksilberoxyd, welches, wie auch bei der Arbeitsweise GRÜNSTEINS, allmählich durch Reduktion zu Quecksilber unwirksam wird, infolge der Anwendung der verdünnten Säure in Form eines Regulus zusammenfließt, so daß es in reiner Form abgezogen werden kann, während bei dem Verfahren von GRÜNSTEIN das Quecksilber als eine schwierig zu regenerierende Emulsion anfällt. Das Metall wird nach der Patentschrift des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE in einem alkalischen Bade anodisch unter Anwendung einer Eisenkathode wieder in Oxyd verwandelt und letzteres in den Reaktionsapparat zurückgeführt. Die Ausbeuten sind fast theoretische unter Berücksichtigung des Umstandes, daß ein Teil des Aldehyds entsprechend der Reduktion des Quecksilberoxyds in Essigsäure übergeht. Der gewonnene Aldehyd ist sehr rein. Die für die Reaktion erforderliche Oxydmenge scheint jedoch bei dem Verfahren von GRÜNSTEIN geringer als bei dem Verfahren des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE zu sein.

Der Acetaldehyd ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, in geringen Mengen eingeatmet von angenehmem, in größeren Mengen von scharfem Geruch. Das Einatmen des Dampfes erzeugt vorübergehenden Brustkrampf, *Kp*  $21^{\circ}$ , *Schmelzp.*  $-120,6^{\circ}$ ; *D* $^{10}_4$  0,7951, Verbrennungswärme für 1 Mol. bei konstantem Drucke 275,5 Cal. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird der Aldehyd aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium wieder abgeschieden.

Der Acetaldehyd zerfällt bei  $400^{\circ}$  in Methan und Kohlenoxyd; bei  $600^{\circ}$  und darüber entstehen gleichzeitig Kohlenoxyd und Wasserstoff.

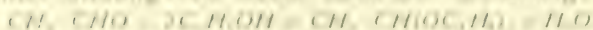
Der Acetaldehyd erfährt unter dem Einfluß von Katalysatoren folgende drei technisch wichtige Umwandlungen:

1. Mit einer Spur Säure (besonders konz. Schwefelsäure) bildet sich unter starker Wärmeentwicklung der bei  $124^{\circ}$  siedende Paraldehyd nach der Gleichung:  $3C_2H_4O = C_6H_{12}O_3$ . Diese Reaktion geht bis zu einem Gleichgewicht, in welchem bei  $+6,75^{\circ}$ , dem Schmelzp. der entstehenden Gleichgewichtsmischung, 96%, – bei  $45^{\circ}$ , dem Siedep. der Gleichgewichtsmischung, 78,5% Paraldehyd neben Acetaldehyd vorhanden sind (berechnet nach den Angaben von HOLLMANN, *J. Phys. Ch.* 1903, 150). Die Isolierung des Paraldehyds geschieht in der Weise, daß man bei möglichst niedriger Temperatur mit Calciumcarbonat neutralisiert und danach den Acetaldehyd vom Paraldehyd durch Fraktionierung trennt. Der Paraldehyd stellt eine cyclische Verbindung dar. Er zeigt keine der charakteristischen Eigenschaften eines Aldehyds. Letzterer läßt sich aber aus dem Paraldehyd durch Destillation mit einer Spur Säure leicht wieder gewinnen. Versetzt man Acetaldehyd in der Kälte mit geringen Mengen Salzsäuregas, Schwefeldioxyd oder verdünnter



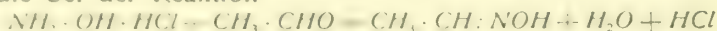
Cyanwasserstoff auf Acetaldehyd entsteht Milchsäurenitril  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ . In ähnlicher Weise wie Cyanwasserstoff wird Chloroform addiert.

Zahlreich sind die weiteren, zumeist unter Austritt von Wasser erfolgenden Reaktionen des Acetaldehyds. Mit Alkohol reagiert er bei Einwirkung einer Spur Chlorwasserstoff unter Bildung von Acetal nach der Gleichung:



Mit Essigsäureanhydrid gibt er Äthylidendiacetat  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3)_2$ , mit Schwefelwasserstoff Thioaldehyd, mit Mercaptan Mercaptale.

Zur Erkennung des Aldehyds dient am besten die Harzbildung beim Erhitzen mit Natronlauge und die Bildung des Silberpiegels beim schwachen Erwärmen mit alkalischer Silberlösung. Man verwendet für letztere Reaktion zweckmäßig eine Lösung von 3 g Silbernitrat in 30 g Ammoniak vom spez. Gew. 0,923, zu der man eine Lösung von 3 g Atznatron in 30 g Wasser zuzügelt (Tollens, *B.* 15, 1828 [1882]). Die Bestimmung des Aldehyds kann nach der Methode von M. RUPPEL (*M.* 21, 1079 [1909]) erfolgen. Die wässrige Aldehydlösung wird hiernach mit überschüssiger Kaliumbisulfidlösung versetzt, deren Jodtitel bekannt ist, und das unverbrauchte Sulfid zurücktitriert. Die Differenz entspricht der vorhandenen Aldehydmenge. Man wendet am besten 1/2% ige Aldehydlösung und eine Lösung von 12 g  $\text{KHSO}_3$  in 1 l an. Vorteilhafter ist (nach privater Mitteilung von E. BAUM) die folgende Methode, deren Anwendung für Formaldehyd v. A. BROCHET und R. CAMBIER (*C. r.* 120, 449 [1895]) empfohlen worden ist. Die (essigsäurefreie) Aldehydlösung wird mit einer vorher neutralisierten Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzt und die bei der Reaktion



freigewordene Salzsäure mit Methylorange als Indikator titriert.

Der Acetaldehyd wird zurzeit als Reduktionsmittel in der Silberspiegelfabrikation, zur Darstellung des als Schlafmittel verwendeten Paraldehyds, sowie für Chinaldin benutzt. In Bälde dürften jedoch große Mengen zur synthetischen Herstellung von Essigsäure verbraucht werden.

M. Mugdan.

**Acetale.** Hierunter versteht man Verbindungen der Aldehyde mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Die wichtigsten sind Methylal, Äthylal, Acetal, Dimethylacetal und einige weniger bekannte aromatische Verbindungen. Die Darstellung aliphatischer Acetale geschieht zweckmäßig durch Einwirkung der Aldehyde, welche auch in polymerisierter Form zur Verwendung gelangen können, auf die Alkohole bei Gegenwart einer geringen Menge Säure oder eines anderen Kondensationsmittels (E. FISCHER und G. GIEBL, *B.* 30, 3053 [1897]); ferner Friedländer VI, 20.

Methylal, Methylendimethyläther,  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , bildet eine farblose, bewegliche, neutral reagierende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{750}$  41,5°;  $D^{15}_4$  0,872. Methylal löst sich in 3 T. Wasser, mischt sich mit Alkohol, Äther, ätherischen und fetten Ölen. Beständig gegen Alkalien, wird es von Säuren leicht in Formaldehyd und Methylalkohol gespalten.

1 kg Paraformaldehyd wird mit 2 1/2 kg 1% iger methylalkoholischer Salzsäure 6 Stunden gelinde erwärmt. Man macht mit Natronlauge alkalisch und fraktioniert. Ausbeute 2 kg.

1 kg Formalin wird mit 1,5 kg 2% iger methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung gemischt. Dann trägt man allmählich 1 kg granuliertes Calciumchlorid ein. Das Methylal scheidet sich schnell ab etc. Ausbeute 1,1 kg. Die Kondensation kann auch durch Salmiak bewirkt werden.

Methylal dient als Hypnoticum und Inhalationsanaestheticum. Es ist ein Gegengift für Strychnin.

Äthylal, Methylendiäthyläther,  $\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Auf 1 kg Formalin wendet man 1,2 kg 2,5% ige alkoholische Salzsäure und 1 kg granuliertes Calciumchlorid an. Ausbeute 1 kg. Bei Anwendung von Salmiak als Kondensationsmittel kann man quantitative Ausbeuten erzielen.

$Kp$  107° (unz.),  $D_4^{20}$  0,951. Die Verbindung löst sich bei 10° in 11 Vol. Wasser.

Acetal, Äthylidendimethyläther,  $CH_3-CH(O-C_2H_5)_2$ , ist eine farblose, ätherisch riechende, neutral reagierende Flüssigkeit.  $Kp_{unz.}$  102,2°,  $D_4^{20}$  0,8114. Es löst sich bei 25° in 18 T. Wasser und wird aus dieser Lösung durch Kaliumchlorid ausgeschieden. Es ist mit Alkohol und Äther mischbar. Wie alle Acetale wird es von Säuren leicht in seine Komponenten gespalten, von Alkalien aber nicht angegriffen.

Man löst je 1 kg 15 gje absolutalkoholische Essigsäure 1 kg Alkohol ein. Das Trennmittel ist am 10° zugeben. Nach 24 Stunden stellt man die Flüssigkeit in die gewöhnliche Wasserschale und eine genügende Menge Äthyläther und Petroläther zusetzt, um die Säure zu trennen. Das petroleöser Öl wird getrocknet und fraktioniert. Siedepunkt 53 kg.

Acetal dient bei innerlicher Anwendung zur Lösung von Schilfen und Anästhesie.

Dimethylacetal, Äthylidendimethyläther,  $CH_3-CH(O-CH_3)_2$ , wird nach dem angegebenen Verfahren aus Acetaldehyd und 1-äugen methylalkoholischer Salzsäure gewonnen.  $Kp_{unz.}$  62,7–63,3°,  $D_4^{20}$  0,8088.

Anwendung als Inhalationsanästhetikum.

Die Methylale aromatischer Aldehyde haben 7 T. angenehmen Geruch, ohne aber praktische Anwendung zu finden.

Methylenphenylglykoläther, „Jasmal“,  $\begin{matrix} C_6H_5-CH-O- \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} > CH_2$  ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Jasmongeruch.  $Kp_{unz.}$  103°,  $A_d$  210°,  $D_4^{20}$  1,1234.

R. Vreys, Comptes Rendus, D. R. P. 109170. D. R. P. 109180. Es besteht aus 50 T. Phenylglycol, 500 T. Wasser, 775 T. 60%ige Schwefelsäure und 100 T. Jasmolöl, welches mit einer Zehnfachen Wassermenge versetzt. Das abgetrennte Jasmolöl wird im Vakuum destilliert.

Die Verbindung kann als Riechstoff Anwendung finden. Im ätherischen Jasmolblütenöl kommt sie nicht vor.

Acetalähnliche Kondensationsprodukte aus Glycerin und aromatischen Aldehyden stellt W. Grönwald (D. R. P. 245083) dar. D. Grön.

**Acetamid**,  $CH_3-CO-NH_2$ , bildet hexagonale Krystalle, die in nicht völlig reinem Zustande einen ganz charakteristischen Geruch haben, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp. 82–83°,  $Kp$  222°,  $D$  1,150;  $D_4^{20}$  0,9901.

Es kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf stark getrocknetes Ammoniakwasser gewonnen werden (A. NACH, B. 31, 214, 1898). Ferner kann Essigsäure mit einem Ammoniakgas (A. NACH, J. Pharm. Ch. 10, 23, 150 [1896], am zweckmäßigsten, wenn man Essigsäure mit Calciumhydroxid versetzt) in 10–15%iger Lösung (1:1) gesättigt, mit Ammoniak, in einem mit eisigen Kälte umgebenen, in 10–15 Minuten auf 100–140°, 140–160° und schließlich 170–180° erhitzt, das Calcium entfernt und verdampfen zu lassen. — Andere Verfahren: Wenn das Essigsäuregas genügend bei 0° kalt auf Ammoniak eingewirkt, was durch die Ammoniakflamme erfolgt, welche bei 100° brennt, 1 kg 4 kg (1. Verfahren, J. Pharm. Ch. 10, 27, 214 [1896]).

Ammoniak kann zur Darstellung von Methylläuren. Es bildet eine weißliche, amorph und homogene, lösliche Verbindung mit Formel  $CH_3-CO-NH-CH_3$ ,  $CH_3$  (Kohl, D. R. P. 106111). Eine Methylläureamid  $CH_3-NH-CO-CH_3$ , wurde in isomerenisomeren Form gewonnen (Kohl, D. R. P. 106111).

**Acetanilid**,  $C_6H_5-NH-CO-CH_3$ , farblos, glänzende, geruchlose Blätter aus Wasser oder rhombische Tafeln, von benzenähnlichem Geschmack. Schmelzp. 113 bis 116°,  $Kp_{unz.}$  303,8° (i. D.),  $D_4^{20}$  1,2105. Die Verbindung löst sich in 100 T. Wasser bei 6°, in 10 T. bei 10°, in 2,5 T. Weingeist, in 10 T. Äther, leicht in Chloroform. Löslichkeit in anderen organischen Lösungsmitteln v. S. 294. Aus S. 29, 1088 [1907]. Acetanilid ist bei 90° vollständig flüchtig (A. P. K. 200, Z. anorg. Ch. 19, 700 [1906]). Das für medizinische Zwecke benutzte Präparat soll frei von Farbe, Geruch, unangenehmen Reaktionen und Mischungen mit Substanzen sein, welche Schwefelsäure und Salpetersäure (D. R. P. 106111) lösen, mit Essigsäure keine Färbung geben und den angegebenen Schmelzpunkt zeigen (A. NACH, D. R. P. 106111).

Zur Darstellung kleinerer Mengen kann man ein Gemisch von 20 g. Anilin und 100 g. Essigsäure mit Rückflußkühler kochen und so lang weiter kochen, bis die Rückflußkühlerflüssigkeit schmutzige Lösung und Anilin kohlensauer aussieht. Man läßt man noch 40 g. Essigsäure hinzugeben und kochen, destilliert die Essigsäure ab und kühlt den Rückstand mit kaltem Wasser an. Das ausgeschiedene Acetanilid wird gewaschen, abgeseiht, mit 100% getrockneter Äthylalkohol 200 g. Essigsäure und Wasser unter Zerkleinerung fein zerhackt und kristallisiert erhalten.

Zur Darstellung in großer Menge, wie zahllose Alumnuspräparate von 100 g. Essigsäure und 1000 g. Anilin. Es fällt auf sehr rasche Wirkung der Säure eintrifft. Ungeachtet der von einem anderen chemischen Kessel. Das Erhitzen zwischen beiden Gefäßen ist 10–15 min. Der Aluminiumkessel ist in ähnlicher Weise zur Destillationsvorrichtung versehen. Es wird mit 100 g. Essigsäure und 1000 g. Anilin 100 g. Essigsäure und so weiter. Das getrocknete. Bei 100° kochen, eine complete Kristallisation im Glas. Es destilliert 10–15 g. Essigsäure von 14–15% schmelzen. Am zweiten Tage hat man 100 g. Essigsäure zugesetzt und leicht abgekühlt, so daß die Temperatur nachmittags 100°, am 3. Tag 100° steigt. Während dieses Tages destillieren 3–5 Liter von 10–15% Essigsäure. Nach diesen Vorgängen 20, 34, 45 und schließlich 100–150 g. Essigsäure. Man läßt sammeln abkühlen und damit die Schmelze am nächsten Morgen nach demselben Verfahren über, in denen es entsteht. Anilin 100–150 g. von Schwefel, 10–150 g. von 100 g. Essigsäure. M. J. C. Zernik, *Ch. Zts.* 36, 1050, 1051 [1912].

Als wichtiger Ausgangspunkt für die Bildung des Acetanilids durchläuft von unten. Man weiß aber das Gemisch von 100 g. Essigsäure 10 Stunden lang auf 150–160° kochen. W. H. J. MATHIASSEN & Co. Ltd., New York. D. H. P. MATHIASSEN, J. T. MATHIASSEN, Brooklyn und H. C. TUTTLE, New York, *A. P.* 57–584.

Acetanilid liefert bei der Einwirkung von Chlor 2, 4-Dichloracetanilid, von Brom p-Bromacetanilid. Der Organismus wandelt Acetanilid in Acetyl-p-aminophenon, das als Atheroschwefelsäure oder Glykuronsäure z. T. unter Abspaltung der Acetylgruppe ausgeschieden wird.

Acetanilid dient als Antipyreticum („Antifebrin“) und Antineuralgicum, in Dosen von 0,25–0,5 g. hat aber vielfach unangenehme Nebenwirkungen, von denen neuere Antipyretica frei sind. Es wird technisch in großem Maßstabe zur Darstellung von p-Nitranilin gebraucht. Es kann den Campher im Celluloid ersetzen und wird in beträchtlichen Mengen zum Verfälschen von Riechstoffen (Piperonal, Vanillin, Moschus etc.) benutzt.

Methylacetanilid  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCH_3$  bildet bei 101° schmelzende, farblose Krystalle und dient ebenso wie das bei 54,5° schmelzende Äthylacetanilid  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot COCH_3$  als wertvolles Campherersatzmittel in der Celluloidindustrie.

G. Cohn.

**Acetannin** = Diacetyltannin.

Zernik.

**Acetate** s. Essigsäure.

**Acetatoxyl** s. Arsenverbindungen, organische (S. 584).

Zernik.

**Acetessigester**,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , wurde von A. GEUTHER (*A. Ph.* 166, 97 [1863]) bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester entdeckt. Alkylacetessigester wurden von F. FRANKLAND und B. F. DUPPA durch Einwirkung von Alkyljodiden und Natrium auf Essigäther dargestellt (*A.* 135, 217 [1865]; *A.* 138, 205, 328 [1866]). J. WISLICENUS klärte die Reaktionen auf, die zur Bildung alkylierter Acetessigester führten (*A.* 186, 161 [1877]).

Der Ester kann nicht nur in der Keto- sondern auch in der Enolform  $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  reagieren. Er wird von der Mehrheit der Chemiker jetzt als ein im Gleichgewicht befindliches allelotropes Gemisch von Keto- und Enolform aufgefaßt. Sein Gehalt an beiden Formen hängt von verschiedenen Umständen, der Art der Darstellung etc. ab (L. KNORR, C. ROTHE und H. AWERBECK, *B.* 44, 1138 [1911]; A. HANTZSCH, *B.* 43, 3049 [1910]; K. H. MEYER, *A.* 380, 212 [1911]). Das Natriumsalz leitet sich von der Enolform ab, weil nur diese zu direkter Salzbildung befähigt ist. Bei der Alkylierung tritt das Alkyl nicht an die Stelle des Metallatoms, sondern an den Kohlenstoff. Bei der Behandlung von Essigäther mit Natrium entsteht wahrscheinlich als primäres Reaktionsprodukt eine Natriumverbindung,

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  die unter Abspaltung von Alkohol mit einem zweiten Mol Essigsäure aus dem Natriumsalz des Acetessigesters (monomeres II.-Lösung, A. 297, 92 [1897]).

**Darstellung:** Das zu verarbeitende Essigsäuregemisch einer Herstellung v. Naasig; klarer muß absolut wasserfrei sein (testet sich bei Natrium, das innerhalb 15 Minuten nicht auswirkt, das Natrium muß beim Erhitzen, bei der Probe wird ein geringer Überschuß an Essigsäure gemerkt). Man versetzt auf 100 g Essigsäure 20 g Natrium. Das Natrium wird vorher in einem kleinen geschlossenen Gefäß in Essigsäure in einer kühlen, mit Kühlen versehenen Destillierblase eingewirkt. Der Essigsäure kommt zuerst in die Blase, nachdem man sich vorher genau überzeugt hat, daß dieselbe absolut trocken ist und irgend Wasser konzentriert kein Eiswasser werden die Natriumkristalle auf einem Ringel eingeführt. Der Ringel erhitzen und angewärmt, so die Wasserdampfentwicklung in der Vorlage beschleunigt wird. Darauf wird der Wasserdampf abgestellt und der Inhalt der Destillierblase erhitzt. Es tritt nur ein schwacher Strahl von Essigsäure ab, während sich weiter in die Blase zurückgeführt wird. Nach 2–3 Stunden wird die Erwärmung schwächer und die Wasserdampfentwicklung läßt nach. Man stellt daher die Destillierblase ab, den Hohlraum in Doppelmantel an und erhitzt 7–8 Stunden lang, damit ein starker Strahl von Essigsäure überdestilliert, welcher immer wieder in die Blase zurückgeleitet wird. Nach Ablauf dieses Zeit laßt die Wasserdampfentwicklung ab, die Reaktion ist also tatsächlich beendigt. Man kühlt den Blaseninhalt, versetzt mit Natriumacetessigester, Alkohol und überschüssigem Essigsäure in die Vorlage, welche die zum Zersetzen des Alkohols und Natriumacetessigester eine flüssige Essigsäure enthält. Zur Vorkehrung schaltet man ein Natriumgefäß ein, zwischen, welches etwa noch vorhandenes Natrium zurückhält und damit der Gefahr beseitigt.

Das Gefäß, in welchem die Umsetzung mit Essigsäure unter Umrühren stattfindet, ist ständig zu kühlen, damit weder Alkohol noch Essigsäure verloren geht. Die Flüssigkeit muß deutlich sauer reagieren; hierauf neutralisiert man mit Soda und läßt 10–12 Stunden abkühlen. Die untere, hellgelbe Schicht enthält eine Lösung von essigsäurem Natrium, welche, nachdem durch Erhitzen Alkohol und Essigsäure vollständig entfernt worden sind, einer Destillation von Natriumacetatkristallen eingedampft wird. Die spezifisch leichtere, oben dunklere, ölige Schicht besteht aus Acetessigester, Alkohol und Essigsäure. Diese wird vollständig getrocknet, ev. durch trockene Soda oder geschmolzenes Natriumacetat und dann durch Destillation in Alkohol, Essigsäure und Acetessigester getrennt, letztere wird nochmals im Vakuum fraktioniert. Sowohl der zurückgewonnenen Essigsäure, als auch die bei der Reaktion gebliebenen Alkohole werden nach ihrer Reinigung und Konzentration wieder verwendet. Für die Umwandlung in Acetessigester (A. 297, 92) kann man ein völlig reines Produkt Verwendung finden. 10 g 90 der Äther des Acetessigesters, das Ergebnis der weiteren Reaktionen abhängig ist, einer folgenden Analyse, die man an ihn stellen muß, angestellt.

Bei einer Destillation bei 150 mm Druck, deren man 188° Natrium 1 g übergehen, 50 g sollen bei 180–185° kommen. Er soll immer allmählich 0.5 Gew. d. Essigsäure (Phosphorsäure als Indikator) enthalten.

**Eigenschaften:** Acetessigester ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich und mit Wasser leicht mischbar ist.  $d_{400}^{20} = 0.914$ ,  $d_{20}^{20} = 0.914$ ,  $D_{20}^{20} = 1.0032$ ,  $D_{20}^{20} = 1.0037$ . Es gibt ein charakteristisches Geruch, welches

Essenzen mit verdünnten Säuren wird er in Aceton, Kohlensäure und Alkohol gelöst. Durch Erwärmen mit starken Alkalilösungen erleidet er außer dieser noch eine andere Zersetzung, nämlich in 2 Mol Essigsäure.

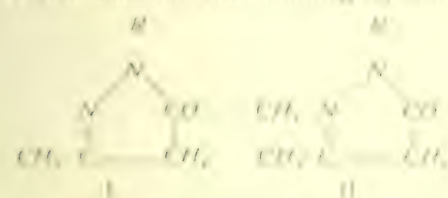
Mit Ammoniak bildet der Ester Acetessigsäureamid und  $\beta$ -Aminoisocrotonsäureester, mit Anilin Acetessigsäureanilid und  $\beta$ -Anilinoisocrotonsäureester. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, welches Isomere überwiegt oder ausschließlich entsteht. Anilide der Acetessigsäure, welche in o-Stellung Halogen, Alkoxyl- oder Aryloxygruppen enthalten, z. B. das o-Chloranilid, 3-Chlor-2-toluid, o-Anilidid, entstehen leicht aus dem Ester und der Base durch Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel (Bayer, *D.R.P.* 256621; *I.P.* 145321). Durch Nitrieren von Acetessiganilid mit Salpeter-Schwefelsäure bei einer 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur entsteht p-Nitroacetessiganilid, das man zu der p-Amino-Verbindung reduzieren kann (*M.L.B.*, *D.R.P.* 246382).

Der Acetessigester besitzt die Fähigkeit, ungewöhnlich zahlreiche Umbildungen zuzugucken. Zwei Eigenheiten sind für seine technische Verwendung bedeutungsvoll, die Reaktionsfähigkeit seiner Methylengruppe und seine Neigung, ringförmige Kondensationsprodukte mannigfachster Art zu liefern. Vermöge der erstgenannten Eigenschaft gibt der Ester Halogen-, Metall-, Acyl- und Alkylverbindungen (s. Alkylieren), eine Isonitrosoverbindung und reagiert mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure (P. EHRLICH und C. A. HERTER, *Z. physiol. Ch.* **41**, 385 [1904]), sowie mit Aldehyden. Es können 1 oder 2 Mol. Ester mit 1 Mol. Aldehyd zusammentreten. Im ersteren Falle erhält man z. B. Methylenacetessigester (A. WÜLFING, Elberfeld, *D.R.P.* 80216), Äthylidenacetessigester (E. KNOEVENAGEL, Heidelberg, *D.R.P.* 94132, 97734) und Citrylidenacetessigester (*D.R.P.* 94132; 97734; HAARMANN & REIMER, Holzminden, *D.R.P.* 124227; E. KNOEVENAGEL, *D.R.P.* 161171), der zu  $\beta$ -Jononcarbon-säureester umgelagert werden kann (HAARMANN & REIMER, Holzminden, *D.R.P.* 124228), im zweiten Falle z. B. Methylenbisacetessigester (KNOEVENAGEL, *D.R.P.* 74885; *M.L.B.*, *D.R.P.* 79087).

Die Reaktionskraft der Methylengruppe befähigt den Ester, mit Diazoverbindungen zu koppeln, eine Eigenschaft, die den Aniliden (Toluiden, Xylididen etc.) erhalten bleibt, so mit Diazodehydrothiotoluidin (-xylidin)- und Primulinsulfosäure (*M.L.B.*, *D.R.P.* 98761), mit Diazodehydrothiotoluidin (-xylidin) und -primulin (*M.L.B.*, *D.R.P.* 100781), mit Tetrazobenzidinsulfosäure und Analogen (*M.L.B.*, *D.R.P.* 99381), mit Benzidintetrazochlorid und Derivaten (*M.L.B.*, *D.R.P.* 100612), mit Tetrazostilbendisulfosäure, Diazobenzolsulfosäure und -disulfosäure (*M.L.B.*, *D.R.P.* 101917), mit o-Diazosalicylsäure, o-Diazo-p-sulfosalicylsäure, p-Nitro-o-diazosalicylsäure (*M.L.B.*, *D.R.P.* 158148), mit 2-Diazophenolsulfosäure, 6-Nitro-2-diazophenolsulfosäure, 4-Nitro-2-diazophenolsulfosäure, 4-Chlor-2-diazophenolsulfosäure, 3-Diazo-2-kresol-5-sulfosäure etc. (*M.L.B.*, *D.R.P.* 160040). Diazophenyltrimethylammon wird mit  $\alpha$ -Naphthylamin, p-Xylidin, m-Toluidin etc. gekuppelt. Die entstandenen Farbstoffe werden diazotiert und mit Acetessiganilid (-toluid, -xylidid) vereinigt (*M.L.B.*, *D.R.P.* 105319). Die Diazoverbindungen aus der Aminosulfosäure der Anthraiso-thiazole werden ferner mit dem Ester und seinen Aniliden gekuppelt (Bayer, *D.R.P.* 255590). Aus den Diazokörpern der Sulfo- und Carbon-säuren des o-Aminophenols und seiner Derivate stellt man mit Acetessigester Monoazofarbstoffe her, die mit Hydrazinen zu Pyrazolonen kondensiert werden (Bayer, *D.R.P.* 229179; cf. analoge Farbstoffe: C. BÜLOW, *B.* **31**, 3122; [1898]; **32**, 197 [1899]; **33**, 187 [1900]; derselbe und E. HAILER, *B.* **35**, 919 [1902]; derselbe und F. BUSSE, *B.* **39**, 2464 [1906]). Aus den Diazoverbindungen hydroxylfreier Mono- und

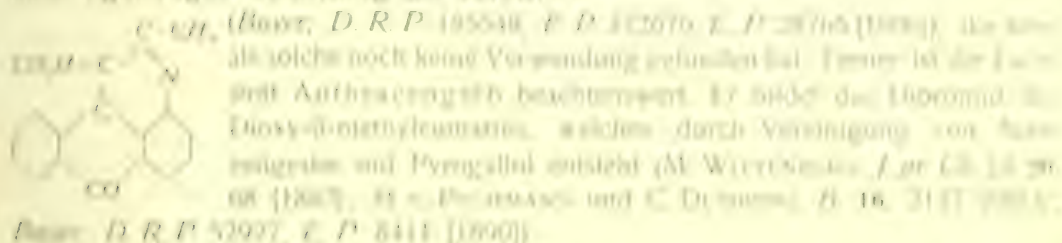
Dinitroaniline gewinnt man durch Kuppelung mit Acetessigsäure gelbe bis gelbbraune Azotfarbstoffe (M. L. B., D. R. P. 277486; aus Nitrobenzoyl-*p*-methylendiaminsulfonsäure substantivierte Farbstoffe, indem man die Diazo-Verbindung mit Acetessigsäureaniliden kuppelt, dann die Nemo- zur Amino-Gruppe reduziert und den Farbstoff mit Phinogen behandelt (M. L. B., D. R. P. 277089, *p*-Aminoa-*p*-methylendiamin reagiert einerseits mit Diazoverbindungen, andererseits kann es auch selbst diazotiert werden (M. L. B., D. R. P. 246384). C. L. Collin, III. d. E. Soc. Indus. Mus. 73, 210 (1903).

Die zweite wichtige Eigenschaft des Acetessigsäure, sowie Aldehyd- und Amide ist seine Fähigkeit, mit den verschiedensten Substanzen zu Ringverbindungen zusammenzutreten, zu Pyridinen, Clonazinen, Pyrazinen, Pyrimidinen, Imidazolen, Pyrrol- und Furanverbindungen, Loxaninen etc. Die weitläufig überwiegende Zahl dieser Kondensationsprodukte hat nur akademische Bedeutung. Technisch wertvoll sind vor allem die mit Hydrazinen (Phenyl-, Toluyl-, Naphthylhydrazin und vielen anderen Alkylmengen) entstehenden Pyrazole der allgemeinen Formel I:



Diese enthalten nicht die pyridinähnliche Methylengruppe des Acetessigsäure und sind deshalb für Kuppelung mit Diazoverbindungen tauglich. Eine ganze Reihe Pyrazolantarkosen- und zu technischer Bedeutung gelangt (auch Methylung gehen die Pyrazole in Verbindungen vom Typus II über, aus denen viele medizinische Verwendungen gewonnen haben.

Die Kondensation des Acetessigsäure mit  $\alpha$ -Aminohydroxyacetone führt zu einer eigenartigen Verbindung der Formel:



Aus dem Vorstehenden ergibt sich die technische Verwendung des Acetessigsäure. Er dient zur Herstellung anderer wissenschaftlicher Präparate — werden sei das in der Analyse gebrauchte Dihydroxyglyoxin — oder Farbstoffe (Diazofarbstoffe, u. a.) zur Gewinnung von Acetessigsäureaniliden und von Acetessigsäure, von Pyrazolfarbstoffen von therapeutisch wertvollen Substanzen (Antipyrin, Salipyrin, Pyramidin und von Bienenstoffen (Bienen). D. Collin & Söhne.

**Acetin.** Die reinen Acetin, d. h. Mono-, Di- und Triacetylacetat (A. C. Gault, J. pr. Ch. 25, 55, 477 (1897)) werden in der Technik nicht gebraucht. Unter „Acetinschmelze“ versteht man ein Reaktionsprodukt, welches aus Oxessig- und Mono- und Di-essig wenig Triacetin darstellt. Zu seiner Gewinnung kocht man Glyzerin mit etwa der doppelten Menge Essig 18 Stunden lang am Rückflußkühler und destilliert dann die überschüssige Essigsäure ab. Das Präparat findet in der Ziegdruckerei Verwendung.

Es hat ein ausgeprägtes Essiggeruch, der bei der Destillation, besonders bei hohem Druck, noch stärker wird. Die Schmelze ist gelblich, wird gelb in der Wärme und in der Flüssigkeit. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Ethanol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Glycerin, etc. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Ethanol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Glycerin, etc. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Ethanol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Glycerin, etc.

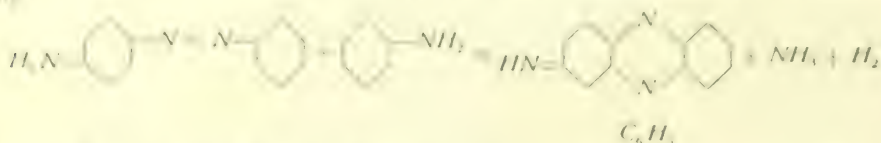
schwerf und das Indulin in Lösung zu setzen, diese dann in kleinen Zerteilen in die Faser einbringen und sich auf ihr zu einem Schmelzen, das mit der Faser festhaftenden Farbstoffcharakter annehmen können. Nach diesen Methoden war es nur mit Rücksicht auf die Haltbarkeit der Faser möglich, mit Indulinen zu arbeiten, kann man auch völlig reinere Färbungen zu erzielen (*BIASF, D. R. P. 3,004*). Erst bei der mit der besten Lösung von 1 T. Indulin in 4 T. Acetin kommt als „Acetinblau“ (s. d.) in den Handel.

Als Cellulosefärbemittel kann man gut leben, wenn man den wässrigen Farbstofflösungen Acetin zusetzt (FOLIO GILDO DORRLEINHAUSEN, KUNSTFASERN, 2. Aufl., 1920, S. 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000).

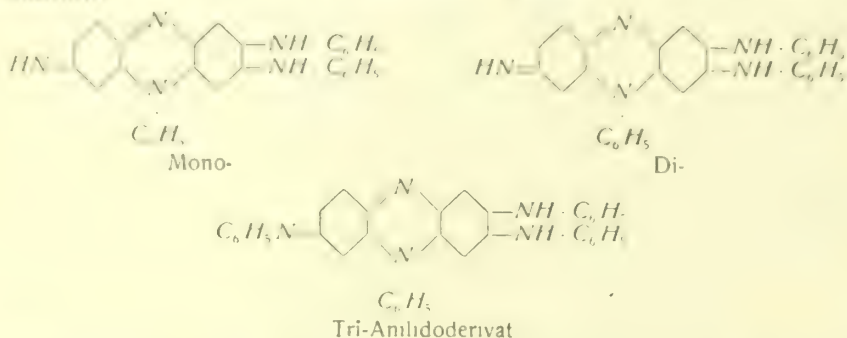
**Acetinblau R** (*BIASF, Orientum*), R-Pulver oder -Lösung (*M. L. B.*) ist ein löslicher Azinfarbstoff.

Er entsteht durch die sogenannte Indulinschmelze, indem 2 T. Aminoazobenzol, 24 T. salzsaures Anilin und 5,7 T. Anilin auf 135–140° erhitzt werden (*D. R. P. 50534, Friedländer 2, 106*).

Das Indulinschmelze liefert ein Gemisch von Basen, deren einfachste Vertreterin nach der Färbung



verstanden zu denken ist, bis heute aber noch nicht isoliert werden konnte. In der Regel reagieren saure Molekel Anilin unter weiterem Wasserstoffaustritt, so daß Basen von folgenden Zusammensetzungen entstehen:



Die Basen sind in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol lösen sie sich mit fuchsinroter Farbe. Ihre Salze sind ebenfalls in Wasser unlöslich, nur das salzsaure und das essigsaure Salz des Monoderivates sind, ersteres schwer, letzteres leicht in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Die Auflösung von Indulin in Acetin (s. d.) wird als Acetinblau bezeichnet (*Friedländer 1, 203*). Der Farbstoff dient in erster Linie im Blaudruck als Indigoersatz, da er gut licht- und seifenecht ist.

*Ristenpart.*

**Acetindulin** R-Lösung (*M. L. B.* und *Cassella*) entspricht Acetinblau.

*Ristenpart.*

**Acetocaustin:** 50% ige wässrige Lösung von Trichloressigsäure. Ätzmittel.

*Zernik.*

**Aceton**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Dimethylketon), ist das einfachste Keton und wurde im Jahre 1754 von COURTENVAUX zuerst beobachtet und von DEROSNE Pyroessigäther genannt. Seine Zusammensetzung wurde von A. DUMAS (*A. ch.* [2] **49**, 208 [1832]) sowie J. LIEBIG (*A.* **1**, 225 [1832]) und die Formel durch CHANCEL sowie GERHARDT festgestellt.

Aceton ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. *Kp* 56,5°; *Schmelzp.* –94,9°;  $D_4^{20}$  0,81378,  $D_4^{15}$  0,79705;  $D_4^{30}$  0,77986. Seine wichtigsten für die Technik in Frage kommenden physikalischen Konstanten sind durch folgende Zahlen charakterisiert:

Kritische Temperatur 234,4; latente Verdampfungswärme für 1 kg 125,28 Cal. bei 56,3° Verdampfungstemperatur rund 140,5 Cal. bei 0° Volumgewicht des Dampfes (Luft = 1) 2,0025. 1 l Acetondampf wiegt bei 0°<sub>760</sub> 2,5896 g.

Die Dampfspannung des Acetons beträgt bei verschiedenen Temperaturen und ausgedrückt in *mm* Quecksilbersäule:

$t^{\circ}$	$p_{\text{mm}}$	$t^{\circ}$	$p_{\text{mm}}$
20	175,03	50	391
30	281,18	60	510
40	430,21	70	670
50	631,36	80	870
60	891,44	90	1130
70	1197,28	100	1460
80	1611,05		

Hilding HEDGSTRÖM (Bürotryk in Bihang till Åren-Ränsens Årsberätt 1912) hat die Zusammensetzung des Dampfes, der sich beim Kochen von wasserigen



Abb. 64. Dampfzusammensetzung wasseriger Acetonlösungen.

Acetonlösungen entwickelt, bestimmt, die von ihm erhaltenen Resultate sind in der vorstehenden Tabelle wiedergegeben und auch in graphischer Weise nach der Abb. 64 dargestellt.

### *Technische Herstellung des Rohacetons.*

Für die technische Herstellung des Acetons können als Ausgangsmaterialien ausschließlich die drei nachfolgenden in Betracht:

1. Der Rohalkohol, aus welcher bei der Destillation des Rohes erhalten wird, und dessen Herstellungsverfahren in dem Abschnitt über Hydroxykohlenstoff näher behandelt ist.

2. Der Dampfkohl, aus dessen Schmelze die Hydroxykohlenstoff oder Hydroxykohlenstoff gewonnen wird.

3. Essigsäure Salze und hauptsächlich das wohlfeilste dieser Salze, der essigsäure Kalk, welcher in großen Mengen bei der Destillation des Holzes bzw. bei der Aufarbeitung des Holzessigs erhalten wird.

1. Gewinnung aus rohem Holzgeist. Der Gehalt des Rohholzgeistes an Aceton ist ein veränderlicher; er hängt ganz und gar von der Verkohlungs-methode und der Zusammensetzung des Holzes ab. Man wird nicht fehl gehen, wenn man den Gehalt des Rohholzgeistes von 100% mit ca. 10–20% annimmt. Bei der Fraktionierung des Holzgeistes zum Zwecke der Isolierung von Methylalkohol aus ihm werden sehr acetonreiche Vorläufe gewonnen, welche bis zu 50% Aceton und mehr enthalten. In diesen Vorläufen ist aber das Aceton stets mit Methylacetat vermisch, und da diese Vorläufe außerdem noch eine ganze Anzahl anderer organischer Produkte enthalten, deren Siedepunkt nahe bei demjenigen des Acetons liegt und deren Dampftension derjenigen des Acetons gleicht, so ist es bisher nicht gelungen, aus diesen Vorläufen, selbst bei einer wiederholten Rektifikation, reines Aceton zu isolieren, jedenfalls nicht auf eine genügend billige Weise, welche eine Konkurrenz mit dem aus essigsäuren Salzen erhaltenen Aceton aushalten kann. Man beschränkt sich deshalb darauf, diese acetonhaltigen Vorläufe der Holzgeist-rektifikation, so weit als möglich, an Aceton anzureichern, und bringt dieses so erhaltene acetonreiche Produkt als Lösungsmittel in den Handel.

2 Gewinnung aus Essigsäure. Nach den Untersuchungen von E. R. SQUIBB (W. J. 1895, 544) wird beim Überleiten von Essigsäuredämpfen über erhitztes Bariumacetat bzw. Bariumcarbonat oder Bimsstein die Essigsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser direkt in Aceton übergeführt. Diese Reaktion verläuft aber leider nicht quantitativ; denn es wird nicht nur durch Nebenreaktionen Athan gebildet, sondern es ist auch nicht möglich, die gesamte Menge der über das Bariumacetat geleiteten Essigsäure in Aceton zu verwandeln, wodurch das acetonhaltige Destillat beträchtliche Mengen freier Essigsäure enthält. Um nun diese unzersetzt gebliebene Essigsäure gleichfalls in Aceton überführen zu können, muß sie durch Neutralisation mittels Kalkes oder irgend einer andern Base gebunden und das durch Verdampfen erhaltene trockene Acetat auf dem Wege der trockenen Destillation in Aceton verwandelt werden.

Obgleich das von SQUIBB zuerst publizierte Verfahren der direkten Darstellung von Aceton aus Essigsäure an die Möglichkeit einer kontinuierlichen Darstellung denken ließ, so haben doch im Großen angestellte Versuche ergeben, daß dieses Verfahren gleichfalls nicht im stande ist, mit der direkten Darstellung des Acetons aus essigsäuren Salzen zu konkurrieren, u. zw. aus den oben bereits angeführten Gründen, d. h. wegen des Auftretens von verlustbringenden Nebenreaktionen und wegen der Notwendigkeit, die im Destillat enthaltene Essigsäure, welche sich der Reaktion entzogen hat, durch Neutralisieren und Eintrocknen der Acetatlösungen nutzbar machen zu müssen.

3. Gewinnung aus Acetaten. Die bedeutenden Mengen Aceton, welche heutzutage in allen Kulturländern gebraucht werden, werden aus essigsäuren Salzen gewonnen. Von diesen wiederum wird ausschließlich der essigsäure Kalk benutzt, weil Natrium-, Barium-, Bleiacetate etc. mit der Verwendung von Calciumacetat nicht konkurrieren können, abgesehen von einigen lokalen Fällen.

Die Herstellung des essigsäuren Kalkes ist unter Holzverkohlung (s. d.) beschrieben. Der essigsäure Kalk des Handels entspricht im allgemeinen der folgenden Zusammensetzung:

82–84% Calciumacetat (bestimmt nach der Methode Fehrmann).

3–5% organische Begleitprodukte.

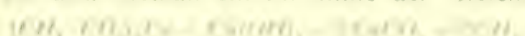
11% Feuchtigkeit (frühjahrsmilde Witter., kälteharter und kalter Sommer, anorganische Begleitprodukte).

Wird essigsaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht:



kohlensaure Kalk, welches als Destillationsrückstand verbleibt, und Aceton, welches aus dem Destillationsapparat in Dampfform mit dem Kalken gelangt und hier zu Flüssigkeit kondensiert wird.

Diese Reaktion verläuft aber bei der technischen Erzeugung des Acetons aus essigsaurem Kalk nicht so glatt, wie obige Gleichung zeigt, auch die organischen Begleitprodukte des essigsauren Kalkes, welche bei der trockenen Destillation zerfällt unter Bildung von Essig und Essigsäure, sind unter diesen Bedingungen der technischen Acetonherstellung nicht zureichend. Daher ist der essigsaure Kalk auch propion- und buttersaurer Kalk, welcher bei der Analyse als essigsaure Kalk in Rechnung genommen werden muß, als Aceton- und Säuren die entsprechende Kette oder auch Mischungen derselben liefert. Der buttersaure Kalk enthält die entsprechende Kette, welche bei der trockenen Destillation zu Aceton und Essigsäure zerfällt, während der propionsaure Kalk, aus welchem bei der trockenen Destillation Essigsäure, Propion- und andere Aldehyde entstehen. Da ferner der essigsaure Kalk unter Verwesung auch noch Calciumhydroxyd enthält, so wird diese Zerlegung des Kalks unter Bildung von kohlensaurem Kalk und Methan ein im Sinne der Gleichung:



Schließlich läßt es sich auch nicht vermeiden, daß wenn reines gereinigtes Aceton resp. seine Dämpfe durch Berührung mit abgekühlten Teilen des Destillationsapparats zerfällt bzw. durch Kondensaten verunreinigt werden.

Der Acetonbildungsprozeß aus essigsaurem Kalk kann daher nicht durch eine einfache chemische Gleichung dargestellt werden, sondern er entspricht einer Reihe von chemischen Reaktionen, welche hiezu nebeneinander verlaufen, welche zeitlich getrennt.

Nach der Theorie sollten aus 100 kg essigsaurem Kalk von 80% (das ist nach Essigsäurehomologen angegeben) 30 kg Aceton gebildet werden. Eine derartige Ausbeute wird aber bei der technischen Darstellung des Acetons aus essigsaurem Kalk niemals erreicht, und es muß als eine gute Ausbeute betrachtet werden, wenn man aus 100 kg Gipsalkali von 80% insgesamt 20 kg Ketone produziert. Von diesen 20 kg (Aceton und höhere Ketone) werden selten mehr als 10–12 kg ziemlich reines Aceton als verkaufsfähige Ware erhalten.

Technische Methoden der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes. Die Acetonbildung aus essigsaurem Kalk tritt ein, wenn dieser unter Luftabschluß auf ca. 400° erhitzt wird. Wie bereits oben erwähnt, enthält der essigsaure Kalk des Handels nicht unbedeutende Mengen Feuchtigkeit, ca. 5–5%, die beim Erhitzen bei 120° verdampfen und ca. 9% Kristallwasser (1% Mol), welches erst bei Dampftemperaturen erwacht, bei welchen bereits eine Spaltung des essigsauren Kalkes in kohlensauren Kalk und Aceton eintritt. Infolge der Gegenwart dieses Wassers gelingt es nicht, die der Acetonbildung günstige Maximaltemperatur gleich von Anfang an zu erreichen. Der Acetonprozeß spielt sich vielmehr in der Weise ab, daß zuerst das atmosphärische Wasser verdunstet und dann das Kristallwasser, so wie in dem Maße, wie die Temperatur innerhalb des Destillationsapparats steigt.

Sobald aber das Erzkalkwasser entweicht, sobald also eine genügende Temperatur, welche die Angabe desselben voraussetzt, erreicht ist, treten auch schon geringe Mengen Aceton mit den Wasserdämpfen aus dem Destillationsapparat aus, ein Beweis, daß der essigsaure Kalk auch schon vor Erreichung der eigentlichen Acetonbildungstemperatur mehr oder weniger zerlegt wird. Sobald nun das Wasser aus dem essigsauren Kalk völlig entfernt ist, tritt ein kurzes Intervall in der Destillation auf, und während beginnt erst das eigentliche Aceton zu laufen. Diese Periode ist dadurch charakterisiert, daß sich die Farbe des austretenden Destillats ändert, u. zw. von hellgelb in dunkelbraun, und daß Gase auftreten, welche von dem Kühler nicht kondensiert werden können. Auch ändert sich das spezifische Gewicht ganz bedeutend, weil das jetzt auftretende Destillat viel Aceton und wenig Wasser enthält, während es in der vorausgegangenen Periode der Entwässerung des essigsauren Kalkes viel Wasser und nur geringe Mengen Aceton enthielt. Der Prozeß der trockenen Destillation

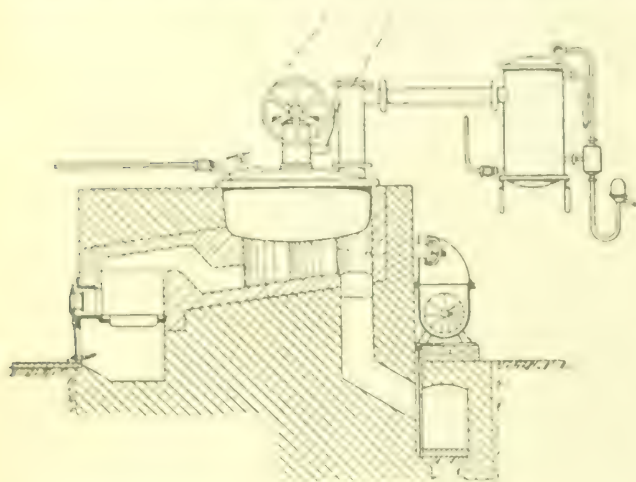


Abb. 65. Apparat zur Destillation des essigsauren Kalkes nach dem alten Rührwerkverfahren.

des essigsauren Kalkes wird fortgesetzt, bis nur noch geringe Mengen Rohaceton aus dem Kühler austreten und die Übergangsrohre zwischen Destillationsapparat und Kühler ein deutliches Erkalten zeigen. Öffnet man in diesem Moment den Destillationsapparat, erlaubt man also der Luft Zutritt zu den Acetondämpfen, welche sich noch in dem Apparat befinden, so würde eine explosionsartige Entzündung dieser Dämpfe eintreten, die nicht nur Schaden anrichten könnte, sondern auch einen Verlust an Aceton bedeuten würde. Um diesen Übelstand zu vermeiden,

pfllegt man vor dem Öffnen des Destillierapparates, also vor der Entleerung des wertlosen Destillationsrückstandes, eine Zeitlang Dampf durch den Apparat zu leiten, um daraus die verbliebenen Acetondämpfe zu verdrängen, die letzten Reste essigsauren Kalkes zu zersetzen, und endlich den Apparat für die Entleerung vorzubereiten, d. h. etwas abzukühlen.

Die für die trockene Destillation in der Technik verwandte Apparatur besteht in ihren wesentlichsten Teilen aus:

1. einem eisernen Behälter, in welchem der essigsaure Kalk auf die Acetonbildungstemperatur von ca.  $400^{\circ}$  auf irgend eine Weise erhitzt wird,
2. einem Kühler, welcher durch Rohre mit dem Zersetzungsbehälter in Verbindung steht,
3. einem Staubfänger, welcher meistens zwischen dem Kühler und dem Destillierapparat eingeschaltet ist.

In der Technik werden der Hauptsache nach 3 verschiedene Arten von Destillierapparaten verwandt, u. zw. unterscheiden sich diese Apparate hauptsächlich durch die Art und Weise, wie die Wärme in den essigsauren Kalk geleitet wird. Bei den ältesten Apparaten wurden die Reaktionsgefäße direkt beheizt, während neue Konstruktionen zur Vermeidung von lokaler Überhitzung des essigsauren Kalkes

die Wärmestrahlung heranziehen oder auch die Wärme mittels geschlossener Wärmedampfer übertragen.

Die einfache älteste Form eines Destillierapparates war ein kleiner, runder Kessel (s. Abb. 104) mit ein bis zwei kleinen, horizontalen Röhren, welche in einem mit flüssigem Feinst-Steinöl oder einem and. dergl. flüssigen Destillat gefüllt waren und die nur durch ihre Röhren- und Abstreifvorrichtung mit dem flüssigen Destillat in Berührung kamen. Die essigsaure Kalk-Lösung, die im Kessel vorgerührt wurde, wurde durch die beschriebenen Röhren hindurch in den mit flüssigem Destillat gefüllten Kessel geleitet, wo sie durch die flüssige Überhitzung zu verdampfen und der eigentlichen Destillation zugetrieben wurde. Solche Destillierapparate hatten eine sehr geringe Leistungsfähigkeit und waren sehr ungenau. Die Destillation erfolgte nicht durch eine direkte Überhitzung der Kesselwand, sondern durch die Wärmeübertragung von der flüssigen Überhitzung des Destillats. Die Destillation erfolgte nicht durch eine direkte Überhitzung der Kesselwand, sondern durch die Wärmeübertragung von der flüssigen Überhitzung des Destillats. Die Destillation erfolgte nicht durch eine direkte Überhitzung der Kesselwand, sondern durch die Wärmeübertragung von der flüssigen Überhitzung des Destillats.

Der Nachteil dieser primitiven Apparate besteht in, daß durch Überhitzung, welche notwendig war, selbst eine Zersetzung des Essigs, Teil der Überhitzung, war. Die Destillation erfolgte nicht durch eine direkte Überhitzung der Kesselwand, sondern durch die Wärmeübertragung von der flüssigen Überhitzung des Destillats. Die Destillation erfolgte nicht durch eine direkte Überhitzung der Kesselwand, sondern durch die Wärmeübertragung von der flüssigen Überhitzung des Destillats.

Diese Rührwerkapparate sind heutzutage mehr oder weniger aufgegeben worden, da sie gegenüber neuen Konstruktionen einer um ca. 10% geringeren Ausbeute lieferten. Ein weiterer Grund, diese Rührwerkapparate zu verlassen, wurde dadurch gegeben, daß durch die ständige Bewegung des leicht verdampften Wassers bzw. des kohlensauren Kalkes nicht nur bedeutende Mengen Staub in das Destillat gelangten, sondern daß auch bei der Entleerung große Staubmengen in das Arbeitslokal unvermeidlich eintraten. Ebenso waren diese Rückstandshalden eine große Beunruhigung für die Fabrik und Nachbarschaft, sobald die Luft nur irgend etwas bewegt war.

Um nun diese Übelstände zu beseitigen, mußte das Rührwerk fortfallen und eine Überhitzung durch vorsichtigerer Beheizung verhindert werden. Dies ist gelungen durch Einführung eines Destillierapparates, welcher es ermöglicht, große Mengen Acetal auf einmal zu zersetzen, u. zw. dadurch, daß man den essigsauren Kalk in dünner Schicht der Wärmestrahlung erhaltener Metallwände aussetzt v. H. Meyer, Hannover-Hannholz, D. R. P. 134071 (1900).

Zur Ausführung des Verfahrens nach diesem Patent muß zwischen Vorwärmung der größten Auslaufhaken arbeiten, wird der essigsaure Kalk auf zweifache Platten in dünner Schicht ausgebreitet (s. Abb. 105). Die Platten werden auf einem mit Wasser gefüllten Platten platziert und das beladene Gestell alsbald in eine horizontal liegende allseitig vom Feuer umspülte Retorte eingeführt. Durch Anwendung von Überhitzung gelingt es, diese Retorte gleichmäßig auf ihre ganze Länge zu erhitzen und glühende, selbst überhitzte Stellen selbst zu vermeiden. Die Wärmeübertragung geschieht, indem der essigsaure Kalk mit dem direkt vom Feuer aus kommenden Wasser der Retorte in Berührung kommt, so daß sekundäre Reaktionen, bedingt durch lokale Überhitzungen, ausgeschlossen werden. Apparate dieser Art können Chargen von 250 kg - 500 kg aufnehmen, die Destillationszeit beträgt 1 - 2 Stunden. Nach vorangegangener Destillationsperiode wird in die Retorte flüssiger Dampf eingeblasen, um, wie schon oben erwähnt, zurückgebliebenen Acetal durch Dampf zu entfernen und mit Wasser zu waschen, und um auch die letzten Reste essigsauren Kalkes zu entfernen. Die übrigen Erfindungen dieses Destillationsapparates sind in Abb. 106, welche bereits für die Rührwerkapparate beschrieben sind (s. Abb. 104).

Nach Vollerfüllung der Zersetzung des essigsauren Kalkes und des Einblasens von trockenem Dampf wird die Tür der horizontalen Retorte geöffnet, das Wagengestell mit dem Fördere, welche jetzt kohlenstoffhaltigen Kalk enthalten, herausgezogen und sofort in in Reserve gehaltenen Wagen mit Frischfüllung eingeschoben. Auf diese Weise gelingt es, den Prozeß fast kontinuierlich durchzuführen, und da der essigsaure Kalk mit kleinerem Rührwerk in Berührung kommt, so behält er eine körnige Form, wodurch das lästige Stauben während der Entleerung und der späteren Ablagerung und Abfuhr ganz in Wegfall kommt. Da, wie aus der Beschreibung hervorgeht, lokale Überhitzungen des essigsauren Kalkes unmöglich sind, da ferner die dampf- und gasförmigen Destillationsprodukte vor dem Eintritt in den Kühler gleichfalls mit glühenden Metallwänden nicht in Berührung kommen, so werden mit diesen horizontalen Retortenapparaten ganz wesentlich bessere Ausbeuten erzielt (bis 21 kg reines Aceton per 100 kg) und auch sonstige Vorteile erreicht,

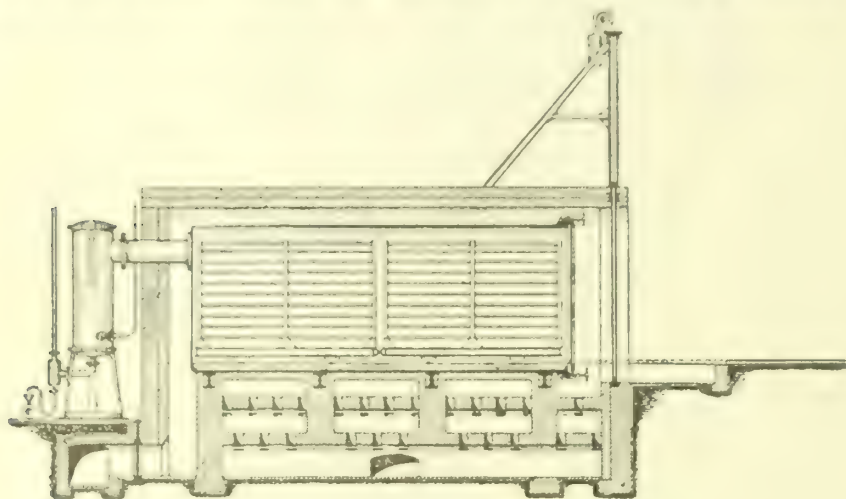


Abb. 66. Apparat zur Destillation des essigsauren Kalkes in dünner Schicht.  
(F. H. MEYER, D. R. P. 134977.)

z. B. wesentlich geringerer Brennmaterialverbrauch und weniger Arbeiter zur Bedienung der Anlage sowie geringere Anlagekosten, da die Chargen bedeutend größer gewählt werden können.

Außer diesen beiden bisher beschriebenen Verfahren der trockenen Destillation von essigsaurem Kalk wird noch ein drittes Verfahren in der Praxis angewandt, welches auf der Benutzung von überhitztem Dampf als Wärmeübertragungsmittel beruht. Die diesem Verfahren dienende Apparatur setzt sich aus folgenden Hauptteilen zusammen:

1. dem Dampfüberhitzer, bestehend aus einem System von schmiedeisernen Rohren, durch welche der Dampf zirkuliert, und welche auf irgend eine Weise von außen auf die erforderliche Temperatur erhitzt werden,

2. dem vertikal angeordneten Behälter zur Aufnahme des zu zersetzenden essigsauren Kalkes, welcher aus einer schmiedeisernen oder gußeisernen Retorte besteht, die in einen Ofen eingemauert ist und von außen durch irgend eine Feuerung erhitzt werden kann. Diese Retorte besitzt oben eine Füllöffnung für den essigsauren Kalk und unten eine Entleerungsöffnung zur Entfernung des Rückstandes. Außerdem sind Vorkehrungen getroffen, um den überhitzten Dampf in den unteren Teil dieser vertikalen Retorte eintreten zu lassen,

3. dem Stauffänger und dem Kühler, welche Teile ganz ähnlich denen konstruiert sind, welche bei den schon vorher beschriebenen Apparaten zur Anwendung kommen, nur muß der Kühler infolge der erwähnten geringen Wassermenge, bedingt durch das andauernde Entweichen von überhitztem Dampf, besonders gut gewühlt sein.

Der Zersetzungsgewerb wird in der Weise ausgeführt, daß man die Masse mit dem eisigsauren Kalk durch eine starke Fällung mit u. zw. verdünnter kleinerer Chlorgen, z. B. 300 kg, auf normal am Geruchlose unterziehen. Das dem überhitzten Dampf einen beträchtlichen Überschuß durch die sehr geschwächte Masse des eisigsauren Kalkes zu verschaffen, muß können bei diesem Verfahren vollständig von Staub und kleinen Körnern durch einen Schmelz durch den Dampf die die Retorte umziehenden Fluegasen mit der Kalk für die Fällung übergeleitet und abdam der überschüssige Dampf durchgeleitet und dieser Prozess fortgesetzt, bis das ablaufende Destillat sehr oder nur unwesentliche Mengen Aceton enthält.

Das Wesen dieses Verfahrens beruht es nur auf, daß durch das Einleiten des überhitzten Dampfes ein sehr verdünntes Rohaceton entsteht. Dieser Umstand bedeutet einen bedeutend höheren Wassergehalt als bei dem Destillationsverfahren, so steht aus diesen Gründen das Verfahren der Darstellung von Aceton durch überschüssigen Dampf dem Verfahren der Zersetzung in flüssigen Substanzen nach, trotzdem die Ausbeuten bei dem Dampferfahren noch ein wenig günstiger und als bei dem Verfahren der Zersetzung in dünnen Schichten.

Allerdings werden die Vorteile der etwas höheren Ausbeuten rechtlich wieder aufgehoben durch einen wesentlich größeren Aufwand an Wasserkraft, wozu die Destillation erfordert und welcher auch die Aufarbeitung des sehr verdünnten Rohacetons benötigt.

### **Herstellung des reinen Acetons aus dem Rohaceton.**

Das Rohaceton stellt eine hellbraune Flüssigkeit dar, die je nach der angewandten Menge eingeblasenen Dampfes eine verschiedene Konzentration zeigt und sich meistens in 3 Schichten trennt, u. zw. in eine untere, welche gelblich gefärbt ist und hauptsächlich das Aceton, und in eine obere braunschwarze gefärbte Schicht, welche hauptsächlich die höheren Ketone, Toxiproducte, Mesityloxid, Phoron, Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine enthält. Da außerdem durch Zersetzung des ameisensauren Kalkes Aldehyd entsteht, so enthält das Rohaceton Formaldehyd und seine Homologen.

Die Rohwerkapparate ähnlich als auch die Retortenapparate, in welchen der eisigsaure Kalk durch Destillation aus flüssiger Schicht mittels Wärmeerzeugung zerlegt wird, liefern ein Rohaceton, welches ca. 75-40% Aceton und Ketone enthält, während das Dampferverfahren ein Rohaceton mit nur 10% Aceton und anderen Ketonen liefert.

Aufgabe der Reinigung des Rohacetons ist es, die oben erwähnten Beimischungen zu zerstören, unschädlich zu machen, oder von dem Aceton abzutrennen. Zunächst wird das Rohaceton verdünnt, falls nicht der Prozess an und in sich ein verdünntes Rohaceton liefert, sollte, um die oberen flüchtigen Ketone und anderen Beimischungen von der Hauptmenge des Acetons zu trennen, welches in Wasser leicht löslich ist. Diese Verdünnung wird in einem geschlossenen mit Rohwerk ausgestatteten Apparat (z. B. 400 kg) vorgenommen, wobei während der Mischung ein gleicher Apparat der Ruhr überlassen. Diese Mischung wird nun unter 200 bis

insanlich gefärbte wässrige Schicht ab, welche die Hauptmenge des Acetons enthält und eine auf der schwächeren Lösung schwimmende ölige und schwarzbraun gefärbte Schicht, welche die Hauptmenge der begleitenden Ketone, des Teers, der Kohlenwasserstoffe etc. enthält. Die untere wässrige Lösung wird von der oben auf schwimmenden öligen Schicht abgetrennt und nun durch Zusatz von Alkalien sehr alkalischen Erden die freie Säure gebunden.

Die neutralisierte Lösung gelangt alsdann in die Blase eines Kolonnenapparates, welcher in seiner Konstruktion den in der Spiritusindustrie gebräuchlichen Fraktionierapparaten gleicht und sich zusammensetzt aus der Blase nebst Heizschlange, der Kolonne mit den eingehauten Sieb- oder Glockenböden, dem Dephlegmator und dem Kondensator. Die Wirkungsweise dieser Apparate ist in dem Kapitel Destillation zu beschreiben.

Zur Zerstörung der Aldehyde und zur sicheren Bindung etwa vorhandener Phenole wird dem Blaseninhalt nochmals ein Überschuß von Atznatron zugeführt und alsdann mit der Fraktionierung bzw. Rektifikation begonnen. Diese wird

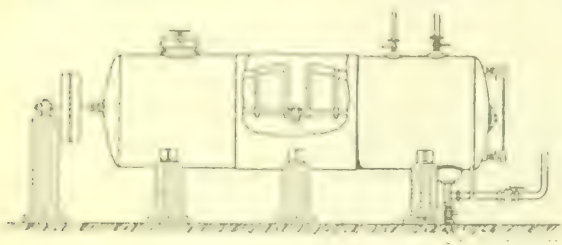


Abb. 67. Rohaceton-Misch- und Waschapparat.

gewöhnlich nach der Anzeige des Thermometers geleitet, wobei zwischen  $54^{\circ}$  und  $60^{\circ}$ , gemessen vor Eintritt in den Kühler, die Hauptmenge des Destillats in Form eines technisch reinen Acetons von 97% erhalten wird. Es folgen alsdann Destillate, welche zwischen  $60^{\circ}$  und  $85^{\circ}$  übergehen und, mit der Spiritusspindel gemessen, ca. 82% anzeigen. Während die Haupt-

menge des zwischen  $54-60^{\circ}$  übergehenden Acetons mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist, läßt sich das zwischen  $60-85^{\circ}$  übergehende Destillat nicht mehr mit Wasser mischen, sondern es scheidet auf Zusatz die in Wasser schwerer löslichen höheren Ketone (Methyläthylketon) ab. Nachdem dieses Destillat übergegangen ist, erscheint in dem Kühlerablauf ein Gemisch von Wasser und gelben Ölen.

Diese drei Fraktionen werden gesondert aufgefangen. Die erste stellt zwar noch kein chemisch reines Aceton dar, doch ist dieses Produkt schon für viele Zwecke verwendbar. Um jedoch chemisch reines Aceton herzustellen, wird die zwischen  $54-60^{\circ}$  übergehende Fraktion einer erneuten Rektifikation unterworfen, wobei gewöhnlich zur chemischen Reinigung Zusätze von Alkalien oder alkalischen Erden gemacht werden. Das Produkt dieser zweiten Rektifikation stellt alsdann chemisch reines Aceton dar, welches den höchsten Ansprüchen genügt und für die Zwecke der Pulverfabrikation benutzt werden kann.

Auch die zwischen  $60-85^{\circ}$  übergegangene Fraktion der ersten Rektifikation wird nach Verdünnung mit Wasser einer erneuten Rektifikation unterworfen, wobei als Hauptmenge des Destillates das Methyläthylketon gewonnen wird, auch weißes Acetonöl genannt, *Kp*  $70-120^{\circ}$ .

Das Gemisch von gelbem Acetonöl und Wasser, welches als Nachlauf jeder Rektifikation von Acetonhalbfabrikaten erhalten wird, wird der Ruhe überlassen, das Wasser abgetrennt und das auf dem Wasser schwimmende Öl einer Redestillation unterworfen, wobei die sog. gelben Acetonöle resultieren, deren *Siedep.*, je nach Fraktionierung und Zusammenstellung, zwischen  $120^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  liegt.

Anwendung des Acetons. Die Hauptmengen des Acetons dienen in der Fabrikation des rauchlosen Pulvers zum Gelatinieren der Nitrocellulose, u. zw. ist

es die englische Regierung, welche Aceton in ganz außerordentlich großer Menge für die Fabrikation des rauchlosen Pulvers (Cordit) verwendet. Auch die Carlisle-Fabrik macht Gebrauch von diesem Quellungsmitte! des Acetons, um die Nitrocellulose in eine Form überzuführen, die so genannt, die gepulverte Masse in Form zu verwandeln, etc. Diese Aceton-Nitrocellulose-Lösung wird auch in geringer Menge als Klebmittel benutzt. Außer der Lösung selbst (Cordit) von Nitrocellulose wird Aceton gelegentlich auch für die Extraktion aromatischer Pflanzen wie z. B. Fette, Harze, Gerbsäuren etc., benutzungen.

Eine ziemlich ausgedehnte Verwertung findet das Aceton bei Herstellung von Acetylenen. Das mit Acetylen unter Druck gesetzte Aceton dient als ein Autogas zum Befüllen von Automobilen, und wird es hauptsächlich in der Handel gebracht. = Acetylen.

Auch zu Additionseraktionen mit organischen Verbindungen wird Aceton benutzet, z. B. zur Verbindung mit Campher, wodurch eine kristalline Masse entsteht, das Verbindungserzeugnis mit Campher in Bernsteinäther, die Aceton-Verbindungen mit Glycerin, Mannit, Natriol stellen Camphererzergate dar (D. R. P. 214000).

Die Photographie, Druckerei und Färberei machen Gebrauch von dem Natriumsalzen des Acetons, nicht auch den Hydroxalzen, welche in gewisser Weise als Reduktionsmittel dienen. Ferner dient das Aceton als Lösungsmittel zur Herstellung anderer organischer Produkte, von welchen sind Chloroform, Jodoform, Natriumchloroform, Sulfonal, Jodion und schließlich das Ausgangserzeugnis zur Herstellung von künstlichem Kautschuk, nämlich Styrol, genannt werden sollen. Schließlich sei noch erwähnt, daß Aceton auch zur Herstellung von Indigo aus Nitrobenzolderivat dient.

Alle diese Verwendungsarten stehen aber zurück gegenüber der Verwendung des Acetons als Quellungsmitte! für Nitrocellulose.

Untersuchung des Acetons. Da die Hauptmenge des Acetons für Fabrikation Verwendung findet, so haben die meisten der Staaten, welche von dem Aceton für ihre Zwecke der Fabrikation des rauchlosen Pulvers bedürfen, auch besondere Vorschriften für den Ankauf des Acetons erlassen.

Die deutsche Regierung stellt folgende Ansprüche an das Aceton:

1. Das äußere Aussehen des Acetons muß reinweiß sein und klar.

2. Es muß sich mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnis mischen lassen, die Mischung muß weiß sein, nach zehn Minuten findet eine Trübung oder eine Trübung statt.

3. Es muß völlig neutral sein.

Wenn Aceton durch einen Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht gelblich gelblich, kein Färbung von 1 cm 1% Phenolphthalein muß nicht mehr als 10 mg. Phenolphthalein in 100 g. Aceton sein.

4. Das Aceton muß bei der Temperatur von 15°C. auf einer Thermometer-Skala mindestens 760 mm. hoch sein.

5. Das Aceton darf nicht mehr als 0,1 % Aldehyd enthalten. Die Thymolprobe (Thymolprobe) erfolgt durch Erhitzen eines Gemisches, welches aus 1 g. Aceton, 1 g. Thymol und 10 g. Ammoniumacetat (mit 100 g. 10% wässrige Lösung) besteht, auf 100°C. erhitzt wird.

Wenn die 10% wässrige Acetonlösung bei 10°C. auf 100°C. erhitzt wird, so soll sich eine Trübung bilden, welche bei 10°C. wieder verschwindet. Nach dem Erhitzen soll sich eine Trübung bilden, welche bei 10°C. wieder verschwindet. Nach dem Erhitzen soll sich eine Trübung bilden, welche bei 10°C. wieder verschwindet. Nach dem Erhitzen soll sich eine Trübung bilden, welche bei 10°C. wieder verschwindet.

6. Bei der Herstellung sollen 10 g. Aceton bei 10°C. auf 100°C. erhitzt werden, so soll sich eine Trübung bilden, welche bei 10°C. wieder verschwindet.

7. Bei der thermischen Bestimmung des Acetons soll sich eine Trübung bilden, welche bei 10°C. wieder verschwindet.

Die gewöhnliche Reinigung wird folgendermaßen ausgeführt. Es werden 2 g Aceton abgemessen, mit Wasser zu  $\frac{1}{2}$  l verdünnt. Von dieser Lösung 10 ccm in einen Glaskolben gegeben, der mit einer Porzellanballe und ferner mit einem Glasrohr (mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalkalilösung versehen) aus, umt, dessen oberer Teil 20 Minuten bei 100° C. stehen lassen. Zur Zerstörung der über schwachen Jodlösung mit ein Überschuß Natriumsulfidlösung (10 ccm) versetzt, verschwindet die Farbe der Flüssigkeit. Wenn übergen. Das ausgeschüttete Jod wird mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilösung zerstört, bis die Lösung farblos erscheint. Da aber die Endreaktion nicht ganz scharf ist, fügt man einen Überschuß Jodan und titriert dann ex. Überschuß von Natriumsulfid mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilösung zurück.

Die Berechnung ergibt unter der Berücksichtigung, daß ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodwasser übergeführt wird.

Dem gegenüber verlangt die englische Regierung, daß das den Zwecken der Pulverfabrikation dienende Aceton den nachstehend verzeichneten Ansprüchen genügen muß:

1. Aceton darf bei 60° F nicht mehr als 0,800 spez. Gew. haben. Beim Mischen mit Wasser darf es keine Trübung zeigen und keinen Rückstand beim Verdampfen bei 110° F. Bei der Destillation müssen  $\frac{1}{2}$  Volumenteile bei einer Temperatur von nicht über 138° F. antedestillieren. Der Rückstand bei dieser Destillation darf außer Aceton keinen Bestandteil enthalten, der nicht ein von der Acetondestillation herrührendes Nebenprodukt ist.

2. 1 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -%igen Kaliumpermanganatlösung, zu 100 ccm Aceton hinzugefügt, muß die charakteristische Farbe während 30 Minuten behalten.

3. Aceton darf, nach der folgenden Methode analysiert, nicht mehr als 0,005% Säure, als Essigsäure berechnet, zeigen.

50 ccm des Musters, die mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt sind, werden unter Zusatz von 2 ccm Phenolphthaleinlösung (1 g zu 1000 ccm 50-%igen Alkohols) als Indikator mit  $\frac{n}{100}$  Natriumhydroxydlösung (1 ccm = 0,0006 g Essigsäure) titriert.

Statistisches. Die Einfuhr an rohem Aceton hat in den letzten Jahren nach Deutschland sehr stark zugenommen, während raffiniertes Aceton nur in ganz unbedeutenden Mengen eingeführt wird. In der Ausfuhr spielt nur das gereinigte Aceton eine bedeutende Rolle, dessen Export jedoch ziemlichen Schwankungen unterworfen ist. Die folgenden Zahlen geben die Einfuhrziffern für Aceton roh (Nr. 345 b des deutschen Zolltarifs) und die Ausfuhrziffern für Aceton gereinigt (Nr. 350 b) für die Jahre 1907–1912 wieder:

Einfuhr von Aceton (roh) in Deutschland:

Jahr	Menge in dz	Wert in 1000 M.	Jahr	Menge in dz	Wert in 1000 M.
1907	559	70	1910	4820	410
1908	875	101	1911	7667	652
1909	2715	299	1912	9120	775

Im Jahre 1912 stammte die Gesamteinfuhr aus Österreich-Ungarn, dessen Holzverkohlungsindustrie gezwungen ist, ihren Überschuß im Ausland abzusetzen.

Ausfuhr von gereinigtem Aceton aus Deutschland (Nr. 350 b):

Jahr	Menge in dz	Wert in 1000 M.	Jahr	Menge in dz	Wert in 1000 M.
1907	8007	1201	1910	4142	476
1908	3570	500	1911	4679	553
1909	3279	426	1912	10125	1194

**Literatur:** Geschichte des Acetons: FITTIG (A. 110, 23 [1859]). Acetonbildungsprozeß: FUG. BAMBERGER, B. 43, 357 [1910]. Acetondarstellung: F. A. BUHLER, Z. angew. Ch. 13, 639 [1900]. — L. BECHERT, Z. angew. Ch. 14, 515 [1901]. — M. KLAR, Ch. Ind. 20, 178 [1897]. — L. WENGHÖFFER, Berlin, D. R. P. 144328. — J. BECKER, D. R. P. 170533. — F. H. MEYER, Hannover-Hainholz, D. R. P. 134977. — Herstellung von Aceton aus Essigsäure: E. P. 2816, 15907 [1898]. — D. R. P. 114196, 198852. — A. P. 933107. — F. P. 361379, sowie Zusätze vom 27. Juli 1906, 8. März 1907, 10. Oktober 1907. — E. P. 13508 [1907]. — D. R. P. 214151 [1907]. Reinigung von Aceton (Rohaceton): LIMPRICHT, A. 93, 238 [1855]. — A. MARSHALL, J. Ch. I. 23, 645 [1904]. Acetonherstellung aus Bariumacetat: A. WIESLER, Z. angew. Ch. 17, 1718 [1904]. — A. NEUBURGER,

*Z. anorg. Ch.* 18, 1162 [1905]. Herstellung von Aceton aus Acetonitril, vgl. *Handbuch* von A. BAUSCHLICH, *Verf. D. R. P.* 24490. Darstellung und Gewinnung von Aceton aus Acetonitril, *Bayer D. R. P.* 19661 [1904]. — In *Wasser* vgl. *ind. Hyg.* 21, 116 [1908]. — *D. R. P.* nach *Handb.* — Herstellung von Aceton durch Oxydation von Acetonhydrat, vgl. *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902].

*Spezialwerke:* H. LANGE, *Aceton als Lösungsmittel*, Frankfurt [1907]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902].

**Acetonal:** Angeblich Aluminiumacetatmischung vgl. bei Zusammenfassung  $(CH_3COO)_3Al \cdot NaAl(OH)_4$  erhalten durch Zusammenmischen von 25 g/l Aluminiumacetatlösung mit der äquivalenten Menge Natriumacetat. In Wasser leicht lösliche Kristallmasse. S. Z. anorg. Ch. 18, 1162 [1905]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902].

**Acetonchloroform** heißt der tertiäre Trichloroäthylalkohol vgl. Chloroform.

**Acetonitril,  $CH_3 \cdot CN$ .** Angenehm riechende Flüssigkeit, bernstein- bis glühend- bläulicher Farbe. *Schmelzp.* -44,80°, *Kp.* 81,34°, *D* 20° 0,7909, *D* 25° 0,8000. Die Verbindung ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Salze wieder aus der Lösung abgeschieden.

Die ist im Rohzustand enthalten (C. VINCIG, und J. DRECHSLER, *B. 31*, 407 [1898] und wird durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorsäure in Aceton umgewandelt (DONAT, *MAGAZIN* 901 [1904], *J. Ch.* 111 [1904], J. FERRIS, *A. 102* 184 [1904], in Phosphor- und Essigsäure bei 190–200° (J. DRECHSLER, *Verf. D. R. P.* 10190) oder am Barium- und Calcium-*Chlorid*, C. VINCIG, C. 104, 110 [1907], *Aceton*, C. 145, 146 [1907]. Im Rohzustand ist Acetonitril 55% d. Th. mit Wasser und Aceton mischbar. Man kann es mit Hilfe von Dimethylsulfid aus Acetonitril (P. WOOD, *B. 40*, 111 [1907], *Aceton*, C. 145, 146 [1907]) zu 100 g destillieren und 50–60 g Wasser mit dem Aceton mischen. Dieses wird mit Chloroform 125 g Dimethylsulfid in 3 Portionen hinzugefügt und destilliert. Man erhält so den reinen Acetonitril. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902]. — *Handb. Ch.* von F. H. LASSON, London, *A. P.* 104, 486 [1902].

Acetonitril wird als Desaturierungsmittel für Pflanzenöle vorgeschlagen (J. A. MAUTON, *B. 31*, 29, 165 [1905]. Es kann zur Darstellung von Äthylacetat (A. BICK, *Kochsalz*, mit C. PAUL, *Verf. D. R. P.* 20724) und vielen anderen organischen Präparaten dienen.

*Q. Ch.*

**Acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$**  bildet große Kristallblätter von charakteristischem Geruch. *Schmelzp.* 20,5°, *Kp.* 202°, *D* 20° 1,0329.

Der Körper ist mit Wasserdampf flüchtig. Er reagiert nicht mit Bleizit, gibt mit Aluminium- und Quecksilberchlorid, mit Phosphor-, Arsen-, Salpeter- und Pikrinsäure Doppelverbindungen und kondensiert nicht mit Aldehyden. Mit 15 Jod auf 180–190° erhitzt, liefert er 3-Triphenylmethyl (*Knoll, D. R. P.* 20216).

*Darstellung:* C. FRIEDL und J. M. CRAFTS, *A. 108*, 107 [1884], 14, 457 [1886], M. NISSEKI und E. STOUT, *B. 30*, 1769 [1897]. Man übergießt 2 kg sublimiertes Aluminiumchlorid mit 1,6 kg Schwefelkohlenstoff und läßt im Laufe von 5 Stunden 1,3 kg Acetylchlorid und darauf in der gleichen Zeit 12 kg Benzol zutropfen. Nach 24 stündigem Stehen versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und destilliert das abgeschiedene Keton. Ausbeute 12 kg.

Acetophenon ist auch ein Bestandteil des Steinkohlenteers und in diesem von WILKINSON (*B. 36*, 754 [1903]) nachgewiesen worden.

Man isoliert es nach WILKINSON am besten in der Weise, daß man unter Verwertung der schwach basischen Eigenschaften der Ketone (BAYNE und VILLIERS, *B. 34*, 2679 und 3612 [1901]) das rohe Schwefelkohlenstoff-Extrakt mit etwa 4% Schwefelsäure von 60° Be (75%) umschüttelt und aus der abgelaugten Mäure nach

dem Verdunnen mit Wasser durch einen Dampfstrom die in ihr gelösten Ketone abdestilliert und einer weiteren Reinigung mit Phenylhydrazin unterwirft. Acetophenon ist aber nur in sehr geringen Mengen im Steinkohlenteer vorhanden, so daß sich seine Darstellung aus ihm nicht lohnt. Man ist daher lediglich auf vorstehende Synthese angewiesen.

Acetophenon war eine Zeitlang als Schlafmittel unter dem Namen Hypnon in Anwendung und wurde, mit etwas Glycerin gemischt, in Gelatinekapseln dargereicht. Es ruft in Dosen von 0,05–0,15 g bei Erwachsenen tiefen Schlaf hervor.

Weger.

**Acetopurpurin** 8B (*Agfa*), substantiver primärer Diazolarbstoff aus Dichlorbenzidin und 2 Mol. Amido-R Säure.

Der Farbstoff wurde zuerst 1896 von *Levinstein* als Brillantdianolrot R. 8B in den Handel gebracht. Es sei der erste Vertreter der im Unterschied gegen die Benzidinfarbstoffe mit saurer Nuance färbenden Dichlorbenzidinfarbstoffe (*D. R. P.* 94410 und 97101, *Friedländer* 4, 73 und 75).

Rotes Pulver, in Alkohol unlöslich, in Wasser mit blauroter Farbe löslich. Mit gleicher Farbe wird Baumwolle im Salzbad mit wenig Soda angefärbt. Die Verwendung erstreckt sich auch auf Wolle und Seide, Halbwolle und Halbseide. Der Farbstoff wird geschätzt wegen seines guten Egalisierungsvermögens, seiner ziemlich guten Wasch- und Chlorechtheit, seiner guten Licht-, Alkali- und Schwefel-echtheit, vor allem aber wegen seiner ausnehmend guten Säureechtheit. Er wird deshalb gern mit dem säureechten Columbia-Echtscharlach 4B derselben Firma verwendet.

Ristenpart.

**Acetopyrin** (*Hell. Troppau*), Acopyrin, auch als „Antipyrinum acetylosalicylicum“ bezeichnet, wird als „eine Verbindung der Acetylsalicylsäure mit Phenylidimethylpyrazolon“ vom *Schmelzp.* 64–65° deklariert. Wenig löslich in Äther, Petroläther und kaltem Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol. Antipyreticum; 0,5 g mehrmals täglich.

Zernik.

**Acetozon** = Benzozon (s. d.).

Zernik.

**Acettoluid** s. Toluol.

**Acetylcellulosen** (Celluloseacetate) sind Ester der Cellulose, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Cellulose und-Cellulose-derivate bei Gegenwart eines Katalysators entstehen.

Wohl auf keinem Gebiete der chemischen Technik dürfte der Umfang der geleisteten Arbeit, die Größe der aufgewandten Kosten, die Mannigfaltigkeit der erfinderischen Tätigkeit, die Anzahl der Patentanmeldungen und vor allem die Höhe der in die Entwicklung dieses Arbeitsgebiets gesetzten Erwartungen in solchem Mißverhältnis zu dem erzielten Resultat stehen, wie auf demjenigen der Acetylcellulosen. Seitdem im Jahre 1894 *CROSS* und *BEVAN* zum ersten Male eine Acetylcellulose, das vermeintliche Cellulose-tetraacetat, technisch dargestellt hatten, ist das neu erschlossene Gebiet von den verschiedensten Seiten und unter den verschiedensten Gesichtspunkten in Angriff genommen worden und haben vor allem eine ganze Reihe industrieller Werke die Herstellung und Weiterverarbeitung der Celluloseacetate in größerem Maßstabe begonnen, ohne daß jahre-, ja fast jahrzehntelang ein greifbarer Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

Den Anlaß zu diesen Arbeiten gab wohl die mißverständene Auslegung der von *CROSS* und *BEVAN* in ihrer ersten Patentschrift im Jahre 1894 gemachten Bemerkung, daß „Acetylcellulose an Stelle des Kollodiums benutzt werden könne“. Dies war an sich schon unrichtig, denn das Kollodium verdankt seine Verwendbarkeit hauptsächlich seiner eigentümlich hohen Viscosität, der schnellen Verdunstungs-

fähigkeit seiner Lösungsmittel (Alkohol und Äther) und der Fähigkeit des beim Trocknen der Lösungen hinterbleibenden dünnen Häutchen. Schon in diesen drei Hauptpunkten unterschied sich aber das Acetat von Cello und zwar zu seinen Ungunsten vom Kollodium, denn als Lösungsmittel können für letzteres nur Chloroform und hochsiedende Produkte, wie Nitrobenzol, Epichlorohydrin u. d. g., in Frage, die zwar beim Verdunsten dünne, jedoch nach vollkommenem Ausdunsten sehr spröde und brüchig werdende Häutchen hinterlassen. Von allem aber sollte den Acetylcelluloselösungen vollkommen die Eigenschaft, die dem Kollodium sein Hauptanwendungsgebiet, derjenige der photographischen Emulsionen, entzogen sein, die Tragfähigkeit zur Halogenmilch, so daß also eigentlich die gesamte Anzahl von Cello und BEVAN nicht, resp. nur in sehr beschränktem Umfange walt.

Umso merkwürdiger ist es, daß in der ersten Veröffentlichung über diese neuen Körper WHEAT (Z. angew. Ch. 12, 5 [1899]), obwohl er nach eigener Angabe größere Filmproben nur in Stärke lebender Blätter aus erhalten können, die Acetate ohne Einschränkung als Ersatzprodukte des Celluloids für diejenigen Gebiete bezeichnet, auf denen nur Herabsetzung der Entflammbarkeit des Celluloids wünschenswert sei.

Damit war das Schlagwort „schwer entflammbares Celluloid“ gefallen, und es ist nicht auffallend, daß alsbald eine umfangreiche erfinderische Tätigkeit auf dem Gebiete der Acetylcellulose einsetzte, insbesondere hinsichtlich der Erwerb der Patente von CROSS und BEVAN und später derjenigen von LEONARD durch die Fiedl. O. DONNERSCHEIDTSCHE KUNSTFABRIK über Acetatwaben und die Aufnahme der Fabrikation von Acetylcellulose durch Hoyer gezeigt hatten, welche Tätigkeit sich in der Celluloidindustrie an das neue Material knüpfte. Allerdings sollte sich bei diesen Arbeiten sehr bald heraus, daß Acetylcellulose und Nitrocellulose, trotz äußerlich große Ähnlichkeit besitzen, tatsächlich aber zwei grundverschiedene Körper von verschiedenartigem Verhalten sind, die wohl in vielen Fällen für die gleichen Verwendungszwecke in Frage kommen konnten, für die aber die entsprechenden Anwendungsbedingungen erst gefunden werden mußten. Naturgemäß ließen sich die Anwendungsgebiete viel leichter feststellen als die Anwendungsmethoden, und so kam es, daß in relativ kurzer Zeit Patente auf die wichtigsten Verwendungen genommen wurden, so auf diejenige zur Herstellung von Glühlampenfilamenten durch LITTLE, auf künstliche Seide durch WADSWORTH, künstliches Reißband durch die VEREINIGTEN KUNSTSEIDENFABRIKEN, hornartige Massen durch LEONARD, photographische Filme sowie auch celluloidartige Massen durch LEONARD und BRISTOL (Hoyer), daß aber die fabrikatorische Verwertung dieser Patente nur sehr langsame Fortschritte machte. Der Hauptgrund hierfür lag, wie bereits angedeutet, in dem abweichenden verschiedenartigen Verhalten der Acetylcellulose gegenüber der Nitrocellulose, die es nicht nur nicht ermöglichte, die bei der letzteren übliche Arbeitsweise, Lösungsmethoden, Zusammensetzung u. s. w., beizubehalten, sondern im Gegenteil eine Umwälzung, fast durchweg die bei der Nitrocellulose aus den Celluloid gesammelten Erfahrungen zu verwerfen. Verhält sich doch die Acetylcellulose in den wichtigsten Punkten geradezu entgegengesetzt wie die Nitrocellulose. So wird die letztere vom Campher gelöst, Acetylcellulose nicht, sie gibt mit Campheressenzmitteln harte celluloidartige Massen, die Acetylcellulose dagegen weiche plastische Massen, die durch Zusatz von Ricinusöl erweicht, Acetylcellulose durch leichte Öle hart und biegsam, sie löst sich in Amylacetat, Alkohol-Äther und anderen sehr leicht handhabbaren Lösungsmitteln, Acetylcellulose wird durch dieselben nicht gelöst, sondern scheidet aus ihren Lösungen aus. Zudem wären die Lösungsmittel, welche im Anfang

für die Herstellung der Acetylösungen zu Verfügung standen, teils zu giftig, teils zu hochsiedend, um eine technische Verwendung zuzulassen, abgesehen davon, daß diese Lösungen einen ganz anderen Charakter besaßen als diejenigen der Nitrocellulose. Als zweites erschwerendes Moment trat hinzu die Schwierigkeit, die Acetylierung größerer Mengen Cellulose gleichmäßig durchzuführen und zu einheitlichen Produkten zu gelangen, die auch bei längerer Aufbewahrung stabil blieben, d. h., keine Dampfsäure abspalteten und in Form von Platten und Folien nicht mit der Zeit brüchig wurden. So leicht es ist, Cellulose unter irgendwelchen Bedingungen und mit irgendwelchen Kontaktsubstanzen zu acetylieren, so schwer ist es, das gleiche Resultat, welches man mit einigen 100 g oder auch mit einigen Kilogramm Ausgangsmaterial erzielt hat, mit 100, 500 oder gar 1000 kg Cellulose mit Sicherheit wieder zu erreichen. Gerade diese fabriktischen Schwierigkeiten haben die Entwicklung der Acetylcelluloseindustrie ganz außerordentlich lange aufgehalten und dürften auch heute nur von sehr wenigen Fabriken so überwunden sein, daß einheitliche, unveränderliche Acetate von gleichmäßigen Eigenschaften regelmäßig geliefert werden können. Aber auch in ihren Eigenschaften selbst zeigte die Acetylcellulose erhebliche Unterschiede gegenüber dem Celluloid resp. der Nitrocellulose, insofern ihre Wasseraufnahmefähigkeit<sup>1</sup> bedeutend höher ist als bei der letzteren, so daß sich damit neue Schwierigkeiten zeigten, die insbesondere bei der Herstellung von Kunstseide und von photographischen Films in Erscheinung traten.

Nicht zum wenigsten spielte außerdem das wirtschaftliche Moment eine Rolle, nämlich die Preisfrage, die durch den Preis des Ausgangsmaterials ungünstig beeinflusst wurde. Muß doch für die Acetylierung nicht nur statt der billigen Schwefel-Salpetersäuremischung das mehr als sechsmal teurere Essigsäureanhydrid benutzt werden, sondern es hat sich vor allem herausgestellt, daß brauchbare, d. h. nicht brüchig werdende, stabile Acetate nur unter Verwendung eines ziemlich bedeutenden Überschusses an Essigsäureanhydrid entstehen und daß vor allem die Anwesenheit erheblicher Mengen Eisessig, dessen Rolle noch vollkommen unaufgeklärt ist, notwendig ist, um die Acetylierung richtig zu leiten. Hierdurch stellt sich der Einstandspreis der Acetylcellulose bedeutend höher als er theoretisch sein müßte, und dieser Umstand ist im Verein mit den relativ hohen Kosten der Lösungsmittel ein unüberwindliches Hindernis für die Anwendung der Acetylcellulosen auf manchen Gebieten gewesen und geblieben, für die sie sich ihrer sonstigen Eigenschaften wegen ohne weiteres geeignet hätten, wie vor allem diejenigen der Herstellung von Kunstseide, Roßhaarimitation u. s. w.

Auch auf den anderen Gebieten, insbesondere demjenigen nicht feuergefährlicher plastischer Materialien, war lange Zeit hindurch der Erfolg ein vollkommen negativer, weil die Acetylcellulose sich wohl zu derartigen Massen verarbeiten ließ, die letzteren aber die außerordentlich hohen Ansprüche, die man infolge der großen Vollkommenheit, welche die Erzeugnisse der eigentlichen Celluloidindustrie in jahrzehntelanger Entwicklung erreicht hatten, in der Technik zu stellen gewohnt war, nicht ohne weiteres erfüllen konnten und infolgedessen praktisch wertlos waren.

Eine Änderung dieser Verhältnisse trat erst ein, als es gelungen war, neue Acetylcellulosen aufzufinden, welche sich von den bis dahin bekannten durch ihre Löslichkeit in Aceton unterschieden (Verfahren von MILES und von EICHENGRÜN und BECKER (*Z. angew. Ch.* **20**, 922 [1907]; **21**, 1211 [1908])). Während die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Cellulose bei

<sup>1</sup> Reine Acetylcellulose nimmt bis zu 3 %, plastische Massen aus Acetylcellulose und Campherersatzmitteln nehmen zwischen 3 % und 9 % Wasser auf.

Gegenwart von Konstantdruckstufen während der Applikation des Vakuums. Abgelassene Celluloseacetatschichten waren und sind in verschiedenen Dimensionen, meist aber in Aceton löslich, sind die neuen Produkte als Cellulose-*Hydroxyacetate* zu betrachten, deren typische Eigenschaften die Bariumacetate hat, in die bei steigender Acetylierungsstufen die Löslichkeit in Aceton sehr rasch sinkt. Wie schon die Löslichkeit der Lösungsmittel erkennen läßt, stehen die Celluloseacetate ganz genau unter dem Namen „Cellit“ von *Dow Chemicals* bezeichnet, welche die Nitrocellulose in ihren Eigenschaften wesentlich übertrifft. Die Celluloseacetate sind zwar etwas weniger als die letzteren mit Wasser z. B. „unverträglich“, doch sind mit gewissen Campherersatzmitteln überziehender, feinstem, feinsten, plastischen Materialien von genügender Zähigkeit und Festigkeit. Da trotzdem die ätzenden und bleichenden Lösungsmittel der Hydroxyacetate ausreichen, so können die technische Bearbeitung wesentlich erleichtert, haben diese neuen Produkte schon größere Bedeutung, erlangt als die Celluloseacetate, welche schon sehr lange bekannt sind, nur als langsam trocknende Lacke, Acetylflacke, in Form der Acetylacetat-Acetylentetrafluorid nach dem Leuchschen Verfahren durch die *Dow Chemicals* Celluloseacetate-Celluloseacetate bezeichnet werden.

Die Hauptanwendungsgebiete, welche die Acetatindustrie umfassen, lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Herstellung von Kunstfaserstoffen, Lacken und Imprägnierungen, insbesondere für die Herstellung schwachelastischer Tücher und Gewebe, die Isolierung von Leitungen, die Herstellung sog. Membranen zur Verpackung und vor allem diejenigen von plastischen Massen und photographischen Tönen für kinematographische Zwecke (Celluloid-Bayer) die größte Fruchtbarmachung des Acetatfilms diesen als einen wirtschaftswerten Ersatz des allgemein gebräuchlichen Celluloidfilms nachweisen ließ, — schwierig hat auch doch ein Celluloidfilm als Ersatz des letzteren erwiesen. Der Grund hierfür lag einerseits in der außerordentlichen Schwierigkeit, schikakistisch ein absolut gleichmäßiges Acetat herzustellen (aus Schwierigkeit, welche bereits beim Triacetat sich gezeigt hatte und die naturgemäß durch die Einfügung eines hydrolyseempfindlichen Prozents ganz bedeutend gesteigert wurde), andererseits in geringen Unterschieden in Bezug auf Chlorid, Fehlbildungen, Schrumpfung, Haltungsvermögen der Emulsion, Verhalten in den Druckwalzenbädern, mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Zug und Reibung, welche der Acetatfilm gegenüber dem Celluloidfilm zeigte. Amylocellulose ist, wie schon vorher erwähnt, in keiner Weise identisch mit der Nitrocellulose, und noch weniger sind ihre Mischungen mit Campheressenzmitteln identisch mit dem Cellulose-Nitrocellulose und Campher, dessen außerordentliche Festigkeit und Elastizität trotz aller Versuche, den Campher durch andere Produkte zu ersetzen, durch keine Mischung von Nitrocellulose mit irgend einem der üblichen Campheressenzmittel erreicht werden konnte, geschweige denn von einer Mischung eines der letzteren mit dem Amylocellulose. Hatten von diesen die chemischen Verbindungen Acetat sich wenig geeignet erwiesen, weil sie auch bei Gütegehalt einer Campheressenzmischung nicht spröde oder durch den vollkommenen Verfall der so notwendig notwendigsten Eigenschaften spröde werden, so ergaben die chemischen Verbindungen Acetat den entgegengesetzten Fehler, nämlich zu hart und insbesondere durch Wasseraufnahme bleibend werdende Fehler zu lassen. An diesen Schwierigkeiten griffen sich die meisten, daß der Acetatfilm die Eigenschaften der Nitrocellulose, ohne weitere nach einem Dargestellten Campheressenzmischung zu lassen, nicht und daß hinsichtlich der Gütegehalt eine Campheressenzmischung, wie Campher, ein Campheressenzmittel und andere Stoffe für den Ersatz der Acetatfilm nicht

Mittelnfolge eintreten, die zum Teil erst durch Konstruktion besonderer Maschinen (wie beispielsweise der Filmzettelmachine *Boyer*, *D. R. P.* 216360) behoben werden konnten, aber die Herstellung dickerer Schichten als etwa von 0,15–0,2 mm fast unmöglich machten.

In noch weit höherem Maße als bei der Filmdarstellung führte die niedrige Viskosität der Acetylösungen und das geringe Gelatinierungsvermögen der Acetylcellulosen fabrikmäßige Schwierigkeiten bei der Darstellung harter celluloidartiger Massen herbei, denn während Nitrocellulose mit Campher bei Gegenwart von Alkohol mit der größten Leichtigkeit sog. starre Lösungen gibt, sei es daß man die Komponenten nur miteinander mischt, sie unter Druck zusammenbringt oder miteinander erwärmt, wobei ihre relativen Gewichtsverhältnisse in weiten Grenzen geändert werden können, zeigten weder die Triacetate noch die Hydroacetate irgendwelche Neigung zur Bildung gelatinöser Lösungen, so daß die Herstellung plastischer Massen nur durch das Verdunstenlassen flüssiger, oder durch Eintrocknenlassen pastöser Lösungen oder aber durch Anwendung hohen Druckes möglich war. Außerdem aber fehlte die eine Komponente des Celluloids, der Campher, vollkommen, da sich die vielen als Campherersatzmittel empfohlenen organischen Körper wohl als nicht flüchtige Lösungs- oder Füllmittel eigneten und mehr oder weniger celluloidartige Massen bildeten, aber kein Celluloid ergaben, vor allem, weil sie meist, um überhaupt eine Lösung herbeizuführen, in so großen Mengen angewendet werden mußten, daß ein weichplastisches und nicht ein hartelastisches Material, wie es das Celluloid ist, entstand. Eine wirkliche Gelatinierung der acetonlöslichen Acetylcellulose gelang erst 1909 EICHENGRÜN (*Z. angew. Ch.* **24**, 366 [1911]), nach dem sog. Cellonverfahren, welches auf der eigentümlichen Erscheinung beruht, daß sich die acetonlöslichen Acetylierungsstufen der Cellulose im Gegensatz zu den acetonunlöslichen Cellulose-triacetaten in Mischungen gewisser Flüssigkeiten, welche einzeln kein Lösungsvermögen besitzen, insbesondere von Alkohol und Kohlenwasserstoffen, lösten und unter bestimmten Bedingungen ohne weiteres feste gelatinöse Massen bildeten. Dieses Verfahren hat dann in seiner weiteren Ausbildung zu der fabrikmäßigen Herstellung unbrennbaren Celluloids (Cellon und Sicoid)<sup>1</sup> geführt sowie zu viscosen Acetatlacken, den Cellonlacken. Auch bei der fabrikmäßigen Herstellung des nichtbrennbaren Celluloids waren naturgemäß vielfache Schwierigkeiten zu überwinden, die sich daraus ergaben, daß dem neuen Celluloid aus Schießbaumwolle gegeben werden mußte und daß vor allem das Verhalten der verschiedenen Acetylierungsstufen der Cellulose einerseits und der für jede derselben besonders geeigneten Campherersatzmittel andererseits durch langjährige Beobachtung festgestellt werden mußte, ehe man an eine technische Verwendung herantreten konnte.

Hieraus ist erklärlich, daß die industrielle Verwertung der Acetylcellulose auch nach Beseitigung der vielen Hemmungen, die ihrer Entwicklung entgegenstanden, nur sehr langsam Fortschritte machte und daß eigentlich von einer Acetylcelluloseindustrie erst seit wenigen Jahren die Rede sein kann.

### Darstellung der Acetylcellulose.

Nachdem schon 1865 SCHÜTZENBERGER die Acetylierung der Cellulose durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperaturen gelungen war

<sup>1</sup> Cellon ist das Fabrikat der RHEINISCH-WESTF.-SPRENGSTOFF-ACT.-GES., Köln, Sicoid dasjenige der SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE CELLULOID in Paris.



sulfonchloriden von *Herden* (*Z. P.* 24382 [1910]) während als Derivate der Dimethylamine Phosphoroxyschlorid und Phosphoroxypentachlorid von *Boetius* und *Bräuer* (*Z. P.* 10044 [1903]) angegeben wurden.

Interessant sind die Patente der *H. J. M.*, nämlich *D. R. P.* 184185 [1904], nach welchem Feuchte Baumwolle angetrocknet wird, und *D. R. P.* 184201 [1904], nach welchem die Acetylierung einer Lösung und einer Anlagerung der Stickstoffe der Baumwolle, z. B. der Essigsäure derselben, ermöglicht wird, indem sie das Element einer unlöslichen Nichtlösungsmittel der Acetylcellulose, z. B. von Benzol erzeugt. Dieses eigenartige Acetat ist zwar von *Chen* aus *Hutchins* (*D. R. P.* 234700 [1910]) auf anderem Wege, nämlich durch die Acetylierung und einem salzartigen Kondensationsmittel, unter Verwendung geringfügiger Mengen Essigsäureanhydrid sowie von *Münster* mittels einer Lösung von Essigsäureanhydridlösungen auf zwei Säuren vorbehandelt  $\text{Ca}^{++}$  aus (*D. R. P.* 236719 [1910]) hergestellt worden. Eine Reihe von Versuchen beruht auf der Verwendung von schwach wirkenden, das Endprodukt in geringem Maße als Schwefelsäure beeinflussenden, resp. leichter zu trennenden Kondensationsmitteln. Hierzu gehören in erster Linie die Phosphate *Koch* (*D. R. P.* 196666 und 196667 [1905]) und schließlich *Schönbach* (*D. R. P.* 231733 [1906]), nach welchem flüchtige Mineralsäuren, wie Salzsäure, *D. R. P.* 231116 [1906], zum schwachen Kondensationsmittel (jedoch keine Alkalien), speziell Chlorwasser, benutzt werden. *Chen* (*D. R. P.* 236719 [1910]) und hiermit benutzt die *Soc. d'Acetates et de Produits Chimiques* Chlorzink (*F. P.* 385179 [1907]) und analog *Paschke* (*E. P.* 15668 [1912]) Kupfersulfat oder noch lieber Chlorzink (II), während *Schering* und *Lorenz* die Salze des Hydroxyls und Hydroxyls als Katalysatoren anwenden (*L. P.* 27220 [1912]). Halogenhaltige Fettsäuren, insbesondere der Trichloroessigsäure, als Kontaktsubstanzen bedient sich die *Agfa* (*D. R. P.* 194482 [1911]) sowie – unter Anwendung geringerer Mengen – *Knoll* (*D. R. P.* 200642 [1906]). *Miles* (*L. P.* 73720 [1903]), der Schwefelsäureanhydrid anwendet, sucht das Essigsäureanhydrid in der Reaktion selbst durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf Eisessig herzustellen. Von dem ähnlichen Gesichtspunkt ausgeht die *Soc. d'Oxydation* (*F. P.* 432751 [1911]), indem sie Phosgen auf Eisessig im Reaktionsgemisch einwirken läßt, Verfahren, die, wenn sie überhaupt ausführbar sein sollten, schwierig zu einheitlichen Acetaten führen können. Noch weniger verwendbar dürfte eine Reihe anderer Patente sein, deren Inhalt und Zweck zum Teil vollkommen unverständlich ist, wie beispielsweise das *F. P.* 432744 [1911] von *Peters*, bei welchem die Cellulose vor der Acetylierung mit einem Gemisch von Dichlorhydrin und Palmitinsäure vorbehandelt wird.

Nach allen Acetylierungsverfahren werden Cellulosetriacetate, die sog. chloroformlöslichen Acetylcellulosen erhalten. Diese sind löslich in Chloroform, Acetylentetrachlorid, Ameisensäure, Eisessig, Nitrobenzol, Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Pyridin, Anilin, unlöslich in Alkoholen, Aceton, Essigäther, Benzol, Benzin, Dichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Amylacetat, Äther etc.

Die Lösungen in Chloroform und Acetylentetrachlorid vertragen einen geringen Zusatz an Alkohol und anderen Nichtlösungsmitteln und werden durch einen solchen sogar günstig beeinflusst. Durch einen größeren Überschuß (meist schon durch einen Zusatz von 10–15%) tritt jedoch partielle oder vollständige Ausfällung ein.

Ein anderes Verhalten zeigen die sog. acetonlöslichen Celluloseacetate, welche sich von den Triacetaten dadurch unterscheiden, daß sie sich in Aceton sowie zum Teil in Fettsäureäthern, insbesondere bei Gegenwart von Alkohol, leicht lösen, dagegen in der Kälte in Chloroform schwer löslich, in Acetylentetrachlorid nicht löslich (nur quellbar) sind. In den übrigen Lösungsmitteln der Triacetate (Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin etc.) sind die acetonlöslichen Acetate ebenfalls löslich, in den Fällungsmitteln der Triacetate (Alkohol, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff etc.) unlöslich.

Diese acetonlöslichen Produkte sind als Cellulosehydroacetate zu bezeichnen und entstehen in der Hauptsache durch direkte Hydrolysierung der Acetylcellulose mittels Wassers, verdünnter Säuren, Salze etc. Je nach dem Grade der Hydrolysierung werden Acetate von verschiedenartigem Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln erzeugt, insofern manche Hydroacetate in reinem Aceton, andere nur in wässrigem Aceton, manche in reinem, andere nur in alkoholhaltigem Essigäther, manche in Aceton und in Essigäther, andere nur in Aceton, nicht aber in Essigäther löslich sind. Diese Acetate zeigen in ihrem Allgemeinverhalten eine größere Ähnlichkeit mit der Nitrocellulose als die Triacetate und nähern sich der ersteren insbesondere dann, wenn sie selbst noch stickstoffhaltige Gruppen enthalten.

[illegible]

Außer den beiden typischen Kase von Lammstammeln, des alpinen, litalischen und des avelanulivischen, sind eine ganze Reihe von anderen Kaseherstellungsarten bekannt geworden, z. B. die in vollkommener Isolation hergestellte und die in verdünntem Alkohol beachen Feuchte. Im letzteren Fall sind nur die niedrigeren Abbauprodukte des Käsefettes, die bei allseitiger Hydrolyse entstehen, zu entfernen, worden auch die Fäulnisbakterien, welche sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure sowohl aus Laktose, wie aus Maltose bilden und die, mit verdünntem Alkohol extrahiert, Lösungen bilden, welche nach dem Erhitzen zu einem gelblichweißen, amorphem Masse erstarrten.

[illegible]

Andere Fettsäureester der Cellulose können nach den für die Veresterung gebräuchlichen Methoden durch Ersatz des Essigsäureanhydrids durch andere Fettsäureanhydride oder -Chloride erhalten werden und sind als Butyl-, Isobutyl-, Valerylcellulosen bekannt geworden. Sie können beispielsweise nach dem *D R P* Knoll 206950 [1907] unter Anwendung von Neutralsalzen als Katalysatoren hergestellt werden, während Sulfosäureester der Cellulose nach dem Patent des *Acta* (*D R P* 200334) durch Umsetzung von Arylsulfochloriden mit alkalischer Cellulose entstehen sollen.

Die durch Einwirkung der Anwesenheit auf Acetylcellulose des Hängewas-  
sers Kontaktsinstanzen mit großer Leichtigkeit herstellbare Form-*Acetylcellulose* ist  
nicht als ein Celluloseester zu betrachten, wie dies ihre von den meisten anderen  
abweichenden Eigenschaften und Umgebungsverhältnisse vom Cellulose als wasser-  
schönlich machen und wie es durch die Arbeiten von Chou bestätigt wor-  
den ist.

### Aufführung der Aesthetik

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Carbonsäuren können Saftpflanzlich unveränderte oder gebleichte Cellulose in Form von Saftmüll, Werg, Papier, Zellstoff in Frage. Je nach Hydrocellulose (als Form ungelöster Cellulose: Kuratide, Viscose) oder eines Derivats des Cellulose, wie: Celluloseacetat, Celluloseacetat, Xanthogenat, Alkalifibrillen etc. Die Auswertung enthält bei Verwendung der sogenannten Katalysatorkatalysatoren in Lösungen geeigneter Werg, z. B. Werg, die verschiedenen Katalysatoren, nur in Bezug auf die Schmelzpunkt der Fibrillen und die Reaktionsbedingungen, wesentliche Unterschiede. In dieser Art Katalysatoren wird

und in je größerer Menge er angewendet wird, desto größer ist die Temperatursteigerung und damit auch die Gefahr, daß instabile, brüchig werdende Produkte erhalten werden. Aus diesem Grunde wird die Acetylierung zweckmäßig unter äußerer Kühlung mit Eis ausgeführt und so geleitet, daß eine Durchschnittstemperatur von  $15^{\circ}$  nicht überschritten wird.

Der typische Verlauf einer Acetylierung mit Schwefelsäure ist der folgende: 20 kg Baumwolle werden in ein Gemisch von 70 kg Essigsäureanhydrid und 70 kg Lösung eingebracht; man rührt dann in diesem Gemisch 2 kg Schwefelsäure von  $65^{\circ}$  *Be* hinein, wobei die Temperatur unterhalb  $10^{\circ}$  gehalten wird. Nach kurzer Zeit beginnt die Baumwolle aufzuquellen und zu erweichen. Sie geht allmählich in den Zustand einer gelatinösen Paste über, die Fasern verschwinden mehr und mehr, und es entsteht je nach der angewandten Menge und der Anfangstemperatur nach zwei bis sechs Stunden eine geschlossene, feste, stropöse Lösung. Eine Probe derselben mit Wasser gefällt gibt ein flockiges Acetat, welches sich beim Erwärmen mit ca. 70% em. Alkohol löst, die Lösungen scheitern in der Kälte zu einer festen Gallerte. Diese Acetylierungsstufe entspricht den Substitutionsstufen vom Diacetat; eine Bildung des Vorstadiums des eigentlichen Celluloseacetats. Löst man die Reaktionsmasse nunmehr stehen, so bilden sich zunächst weitere Zwischenstufen, welche teils in wässrigem Acetat, teils in verdünnter Essigsäure, teils auch in reinem Aceton löslich sind, aber durchweg beim Verdunsten der Lösung brüchige Folien ergeben. Erst nach einigen Stunden hat sich das Celluloseacetat gebildet, welches nach dem Trocknen in Chloroform löslich ist.

Allerdings ist auch hier von einem einheitlichen Triacetat nicht die Rede, es können sich je nach den Arbeitsbedingungen verschiedenartige Produkte bilden, teils Triacetate verschiedener Art, teils Mischungen von Tri- und Diacetaten, woraus sich erklärt, daß die Löslichkeitsverhältnisse fast aller Handelsprodukte durchaus verschieden sind. Manche der chloroformlöslichen Acetylcellulosen lösen sich in reinem Chloroform, manche bei Gegenwart von Spuren Alkohol, andere wieder erfordern den Zusatz von 3–5%, ja selbst 10% Alkohol, manche quellen in Chloroform zuerst nur auf und lösen sich erst nach längerer Zeit, andere gehen schon beim Schütteln mit Chloroform leicht in Lösung.

Größere Temperatursteigerung, die ganz plötzlich eintreten und dann nicht mehr zurückgehalten werden kann, führt ebenso wie eine zu lange Dauer der Reaktion zu Produkten, die vollkommen brüchige Folien ergeben. Es entstehen Acetylierungsstufen, die über diejenigen des Triacetats hinausgehen, dann Spaltungs-, Hydrolysierungs- und Abbauprodukte verschiedener Art, bei denen die Löslichkeit in Aceton, verdünntem Alkohol, reinem Alkohol zunimmt bis zur vollkommenen Wasserlöslichkeit der bereits dem Gebiete des Zuckers angehörigen Endprodukte der Acetylierung (Octoacetat der Cellobiose und Pentaacetat der Dextrose).

Aus den Triacetaten entstehen die acetonlöslichen Produkte teils durch Hydrolyse des Cellulosemoleküls, teils vermutlich durch partielle Aufspaltung derselben sowie durch Abspaltung von Acetylgruppen bei der Bildung der Cellulosehydroacetate. Man erhält sie z. B. in der Weise, daß 100 g Cellulose mit 240 g Essigsäureanhydrid, 400 g Eisessig und 10–20 g konz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur acetyliert werden. Nachdem die Bildung des Triacetats erreicht ist, werden in das Reaktionsgemisch hydrolysierende Flüssigkeiten (Wasser, verdünnte Säuren oder Salze) eingerührt. Zweckmäßig hat sich ein Zusatz von etwa 40–50 g einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Eisessig, welcher 5% Schwefelsäure hinzugefügt wurde, erwiesen, durch welche die Bildung acetonlöslicher Cellulosehydroacetate bei einer Temperatur von etwa  $50^{\circ}$  in 12 Stunden bewirkt wird.

Cellulosetriacetate und Cellulosehydroacetate unterscheiden sich in bezug auf ihren Essigsäuregehalt nicht merklich voneinander, umsoweniger, als die Acetylbestimmungen bei den einzelnen Sorten der Celluloseacetate, ja selbst bei den einzelnen Fabrikationspartien so bedeutende Unterschiede ergeben, daß auf eine bestimmte Formel nicht geschlossen werden kann. Theoretisch würde das Triacetat von der Formel  $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$  einen Essigsäuregehalt von 62,5% erfordern gegen 48,8% für Diacetat und 72,7% für Tetraacetat. Für die Acetate der Hydrocellulose von der Formel  $(C_6H_7O_5)_n \cdot H_2O$  würden sich die entsprechenden Werte bei Diacetat auf 48,2%, Triacetat 61,8%, Tetraacetat 72,0% stellen. Tatsächlich werden bei den Essigsäurebestimmungen stets Zahlen erhalten, welche von den theoretischen wesentlich verschieden sind, u. zw. meistens um mehrere Pro-



Nach LEMERLE haben HINN (A. P. 105118 [1905]) und die Societe Dreyfus (F. P. 41007 [1900]) Acetylentetrachlorid nehmlich als Lösungsmittel für Triacetat ausgemittelt, ersterer in Mischung mit ganz geringen Mengen von Nichtlösungsmitteln, letztere in Kombination mit Pyridin und Nitrobenzol, zur Verhütung der korrumpirenden Wirkung des Acetylentetrachlorids auf Metalle. Zu dem gleichen Zweck schütz KISTLER (F. P. 4144 [1901]) das Essig- und Acetylenetrachlorid durch eine Mischung von Pyridin mit Triacetatmengen oder Perchloräthylens vor.

Das Acetylenetrachlorid hat als Lösungsmittel des Triacetats einige Bedeutung erlangt trotz seiner nicht unbedenklichen physiologischen Wirkung, seines starken Geruchs und seiner Neigung zur Salzsäureabspaltung. Dagegen sind fast alle anderen neuen Lösungsmittel, wohl hauptsächlich wegen ihres hohen Preises, unbeachtet geblieben. So das Nitromethan (Fischer D. R. P. 201907 [1907]), der Diacetonalalkohol (Dorrmann D. R. P. 246967 [1910]), die von LINDSAY in den A. P. 1027614, 1027615, 1024486 [1912] vorgeschlagenen Salzsäureester Äthylenchlorhydrin, Äthylenceto-chlorhydrin, Acetodichlorhydrin und Aceto-chlorhydrin. Die Ester hydrierter Phenole und Cyclopentanole (BASF, D. R. P. 251351 [1911] und 255692 [1912]) besitzen für Acetylcellulose ein viel geringeres Lösungsvermögen als für Nitrocellulose, während die von den HENCKEL-DONNIESMARCK-Werken vorgeschlagene Ameisensäure ihrer Ätzwirkung wegen als Lösungsmittel wohl nur in den Fällen in Frage kommt, in welchen die Acetate durch ein Fällungsmittel wieder ausgeschieden werden sollen. Das gleiche gilt von dem D. R. P. 256922, Bayer, nach welchem Acetate in alkoholischen resp. konz. wässerigen Lösungen gewisser Salze, wie Chlorzink, Rhodan ammonium u. s. w. gelöst werden.

Als Lösungsmittel für acetonlösliche Acetylcellulose kamen in erster Linie Aceton und Essigäther in Frage, doch boten auch diese an sich leicht zugänglichen Lösungsmittel nicht die Möglichkeit einer universellen Verwendung von Acetatlösungen, da ihr hoher Preis und ihr niedriger Siedepunkt (insbesondere die hiermit verbundene Neigung zur Bildung von Struktur auf der Oberfläche der beim Verdunsten zurückbleibenden Acetatschichten) hinderlich waren. Diese Fehler wurden auch durch das Verfahren von MORK (A. P. 972464 [1910]), welches gleichzeitig auch von WOHL (D. R. P. 246651 [1910]) angemeldet wurde und die Ameisensäureester als Lösungsmittel verwendet, nicht behoben. Dagegen haben die nach dem Verfahren von EICHENGRÜN (D. R. P. 254385 [1909]) dargestellten Lösungen (die sog. Cellonlacke) umfangreichere technische Verwendung finden können, da es auf diesem Wege möglich wurde, Lösungen von höherer Viscosität und günstigerer Trocknungsdauer herzustellen. Das Verfahren beruht generell auf der Erscheinung, daß eine Anzahl von Flüssigkeiten, welche in der Kälte (im Gegensatze zum Aceton) die acetonlöslichen Acetylcellulosen nicht lösen, in Mischung miteinander teils in der Kälte, teils in der Wärme lösend wirken. So lösen beispielsweise Mischungen der Nichtlösungsmittel Alkohol und Benzol, Alkohol und Wasser in der Wärme, Alkohol und Dichloräthylen, Alkohol und Acetylentetrachlorid (welches im Gegensatze zu der chloroformlöslichen die acetonlösliche Acetylcellulose an sich nicht löst) in der Kälte.

Das gleiche Verfahren resp. Ausführungsformen desselben wurden von verschiedener Seite nochmals zu Patent anzumelden gesucht, so durch REFSER (F. P. 411126 [1909]), welcher die Mischung Alkohol-Benzol, durch DREYFUS (F. Zus. P. 15719 [1912]), der die Mischung von Alkohol und chlorierten Kohlenwasserstoffen, durch LINDSAY (A. P. 1027616 und 1041112 [1912]), welcher Äthylenchlorid und Pentachloräthan in Mischung mit Alkohol anwendet. Letzteres Verfahren haben sich auch EASTMANN-KODAK (F. P. 408396 [1909]) sowie Bayer (F. P. 417250 [1910]) schützen lassen.

Auch das durch F. P. EICHENGRÜN 412797 [1909] bereits geschützte Verfahren der gleichzeitigen Verwendung von Nichtlösungsmittelgemischen und von Lösungsmitteln hat die Firma LEDUC, HEITZ & Co. nochmals zum Gegenstand eines Patents (F. P. 429788 [1910]) zu machen gesucht. Eine Mischung von Methylchloracetat mit Alkoholen wurde neuerdings von MORK (A. P. 103782 [1912]) empfohlen.

Ein einheitliches, in jeder Hinsicht brauchbares Lösungsmittel fehlt aber auch für die Cellulosehydroacetate noch vollkommen.



Flammfestheit dieses Verfahren nachmittels Patent angemeldet (*F. P.* 421044 [1910]) und gibt die folgenden Zusammensetzung: 100 Acetylcellulose mit 25–27 g an flammverhindernd wirkenden Salzen (etwa 13 %).

Zu einer feigartigen Masse nach einem neuen Prinzip der gleichzeitigen Verwendung eines Lösungsmittels und eines Abbindungsmittels gelangt *Bayer* (*D. R. P.* 210519 [1907]), und zu einer gelatinisierten Masse, aus acetontödllicher Acetylcellulose, die sich vollkommen wie gelatinierter Celluloidverhält *Eichengrün* (*D. R. P.* 231148 [1909]), durch Verwendung zweier Nichtlösungsmittel, welche in Mischung lösend wirken, insbesondere von Alkohol und Kohlenwasserstoff. Nach dem Trocknen bildet diese Masse das nichtbrennbare Celluloid Cellon.

Nach der anderen Seite auch mit flüchtigen Kältemischungen, wie Acetylen-tetrachlorid, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Äthylennitrat etc. oder anderen Lösungsmitteln der benutzten Acetylcellulose vermischt werden. Das gleiche Verfahren ist auch von *Hirsch* (*F. P.* 411126 [1909]) und von *Imray* (*F. P.* 414472 [1910]) beschrieben worden und wird auch von *Lederer* (*A. P.* 1041112, 1071016 d. d. Schweiz. Nachdruckpatent, Patent des Auslandes *F. P.* 27228 [1916]) werden celluloidartige Massen aus vermischten Acetylcellulose und Campherersatzmitteln durch Quellung in sehr geringen Mengen von Lösungsmitteln oder von Nichtlösungsmitteln unter mechanischer Bearbeitung des Resultates erhalten. Ferner nach dem *F. P.* 411148 [1909] präparierte Massen aus Acetylcellulose mit Campherersatzmitteln in Gegenwart großer Mengen pulverförmiger Füllmaterialien.

Wie präparierte Materialien aus Acetylcellulose werden insbesondere von *Richter* (*D. R. P.* 191031 [1911]) zur Herstellung von Druckformen benutzt, eine Verwendung, welche auch *Bacigalupi* in einem in Bezug auf seine Ausgestaltung vollkommen unverständlichen – *F. P.* 424472 [1910]) vorschlägt.

### Anwendungsgebiete der Acetylcellulosen.

Die nach einigen der vorstehenden Verfahren herstellbaren plastischen Massen besitzen Eigenschaften, welche zwar nicht ganz mit denjenigen des Celluloids aus Nitrocellulose übereinstimmen, insbesondere nicht in Bezug auf die Härte und die Elastizität des letzteren, jedoch ihnen so ähnlich sind, daß die Produkte als nichtbrennbares oder z. T. als schwer brennbares Celluloid bezeichnet werden können. Zu der Schwerbrennbarkeit (deren Grad natürlich von der Brennbarkeit der angewandten Campherersatzmittel abhängt) gesellen sich andere Vorzüge, wie die Beständigkeit gegen Fette und Öle, Alkohol, Benzin u. s. w., so daß sich das Acetatecelluloid (Cellon) bereits größere Anwendungsgebiete, insbesondere solche, welche dem Celluloid seiner Gefährlichkeit wegen nicht offen standen, erobert hat.

Eine besondere Rolle spielt diese Feuerungefährlichkeit für die Fabrikation der Kinematographenfilms, da derartige Films aus Acetylcellulose durch den Lichtkegel der Projektionslampe überhaupt nicht zur Entzündung gebracht werden können, während unter gleichen Bedingungen ein Celluloidfilm fast momentan aufflammt. Nach Überwindung vieler technischer Schwierigkeiten wird die Fabrikation des Acetatfilms nunmehr durch *Bayer* in großem Maßstabe ausgeübt, u. zw. nach dem Verfahren von *Eichengrün* (Cellitfilm, *Bayer*, *D. R. P.* 135474 [1901]), nach welchem photographische Emulsionen auf Unterlagen, die aus einer plastischen Masse aus Acetylcellulose und Campherersatzmittel bestehen, aufgetragen werden.

Als derartige plastische Unterlagen wurden dann später eine ganze Reihe der beschriebenen Mischungen von Acetylcellulosen mit Campherersatzmittel trotz des vorstehend genannten generellen Patentes nochmals angemeldet, insbesondere solche mit Triphenylphosphat, z. B. durch *Merckens* und *Mannischojan* (*F. P.* 414080 [1910]) und durch *Borzykowski*, der zur Herstellung des „Boroid-films“ eine plastische Masse aus Acetylcellulose, Triphenylphosphat und etwas Nitrocellulose benutzt (*E. P.* 2179 [1910]); *Cattaert* (*F. P.* 441146) empfiehlt eine Mischung von Cellulose (?) und Acetylcellulose. Doppelschichten von Acetylcellulose und Gelatine werden von *Lumière* (*F. P.* 401228 [1908]) und solche von harten Acetatschichten und elastischen Schichten aus Acetat oder anderem Material durch *Mynssen* (*D. R. P.* 229450 [1909]) angegeben. Während diese Folien wohl ausnahmslos durch Ausgießen der Lösungen auf entsprechenden Unterlagen und Verdunstung der Lösungsmittel hergestellt werden, erzeugt *Boxwitt* (*D. R. P.* 237151 [1908]) Filmbänder, analog der Kunstseide, durch Einführen von Acetatlösung durch schlitzförmige Öffnungen in Fällungsflüssigkeiten.

Die Herstellung der photographischen Emulsionen aus Acetylcellulose selbst wurde nach dem Verfahren *Bayer* (*D. R. P.* 169364 [1902]) und *Lederer* (191326 [1906]) versucht, doch sind dieselben infolge des geringen Tragvermögens der Acetylcellulosen für Halogensilber praktisch nicht ausgeführt worden.



Über sonstige Fabrikate (wasserdichte Stoffe, abwaschbare Tapeten, Kunstleder, Isolierbleche etc.) wurde durch EICHENRODT (Verhandl. des Naturwissenschaftl. Vereins, Düsseldorf 1907) berichtet, welcher die Verwendung der neu aufgefundenen unlöslichen Acetylcellulose (Cellit) zu diesem Zwecke beschrieb. Auf den gleichen Gegenstand meldete SIMON das *D. R. P.* 208733 [1907] an, während MEYER *D. R. P.* 223793 [1907] wachstuchartige Überzüge mit Hilfe einer teigartigen Masse aus Acetylcellulose und Erweichungsmitteln erzeugte und DONQUÉ Leinenstoffe durch einen Acetatüberzug wasserfest machte (*E. P.* 17449 [1909]).

Einmalrige Acetatschichten auf Geweben und Gegenständen aller Art werden nach dem Verfahren von EICHENRODT (*D. R. P.* 254781 [1909]) unter Verwendung viscoser Lösungen, die mit Hilfe von Gemischen aus zwei oder mehreren Nichtlösungsmitteln und aus einem oder mehreren Lösungsmitteln hergestellt sind, erzeugt. Dieses Verfahren benutzen für die Behandlung der Tragflächen von Luftfahrzeugen die Firma LEBUC, HEITZ & Co. (*E. P.* 229396 [1910]), während die gleiche Firma nach dem *F. P.* 446627 [1912] den Acetatüberzug mit einem Leinölfirnisüberzug kombiniert.

Überhaupt hat Acetylcellulose für Luftschiffahrtzwecke vielfach Anwendung gefunden. Speziell für Ballonhüllen benutzt die SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES TISSUS, Blaives (*F. P.* 427818 [1910] und *Zus. P.* 14044), wiederum Acetylentetrachloridlösungen von Acetylcellulosen, während COHEN (*D. R. P.* 217760 [1908]) einen Baustoff für Luftschiffahrtzwecke durch Ausfüllung weitmaschiger Draht- oder Stoffgewebe mit Acetatschichten und DE PETROCZY (*F. P.* 448609 [1912]) die ganzen Oberflächen der Aeroplane aus durchsichtigen plastischen Massen aus Acetylcellulose herstellt.

Sehr frühzeitige Verwendung haben die Acetylcellulosen in der Elektrotechnik gefunden, da ihnen ein hohes Isolationsvermögen zukommt. Ihre Dielektrizitätskonstante wurde von CAMPBELL auf 4,7 für lufttrockenes und 3,9 für getrocknetes Acetat angegeben, doch dürfte für die praktische Verwendung eine einheitliche Angabe nicht gemacht werden können, weil die Konstanten der verschiedenen Acetylcellulosen nicht die gleichen sind und vor allem — ihrer Brüchigkeit wegen — Schichten aus reinem Acetat für die Elektrotechnik überhaupt nicht in Frage kommen, sondern nur solche aus plastischen Materialien, die naturgemäß je nach ihrem Härtegrade ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen. So liegt der Isolationswiderstand beispielsweise für weiche Cellonsorten zwischen 1200 und 5000 Megohm/cm, während harte Sorten einen Widerstand von 21000 und 26000 Megohm/cm zeigen. Die Verwendung reinen Acetats, also von Schichten, welche den höchsten Durchschlagswert ergeben, wird im übrigen nach dem bereits erwähnten Patent (*D. R. P.* 229450 [1909] MYNSEN) durch Verwendung von Doppelschichten ermöglicht, bei welchen durch Hinterkleidung mit einer biegsamen Schicht die Brüchigkeit der reinen Acetatplatten aufgehoben wird.

Naturgemäß finden Acetylcellulosen insbesondere in Form ihrer Lösungen vielfache Anwendungen in der Technik zur Lackierung von Metall, Holz und Stein, zur Imprägnierung von Stoffen aller Art, zur Herstellung von Lackledern und Kunstledern und vor allem zur Erzeugung von wasser- und fettfesten Papieren für die Bindung feinkörniger oder faseriger Materialien etc., doch sind hierüber Details wenig bekannt geworden, mit Ausnahme der Verwendung für Museums- und Archivzwecke (RATHGEN, Zeitschrift für Museumskunde 1913, S. 44), da die Anwendungsmethoden und Anwendungsgebiete sich prinzipiell von denjenigen anderer Lackierungs- und Imprägnierungsmittel nicht unterscheiden. Einen besonderen Verwendungszweck ließ sich MEYER (*D. R. P.* 193210 [1906]) patentieren,

[illegible][illegible][illegible]

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß nämlich, wie die wissenschaftlichen Schwierigkeiten überkommen sind, technisch verwandte Lösungsmittel – nennig und sowohl Extraktions- wie Verarbeitungsprozesse praktisch durchführbar sind, die Acetylcellulosen steigende Verwendung finden werden. Tatsächlich befinden sie sich aber heute – fast 20 Jahre nachdem zum ersten Male ihre technische Herstellung gelungen war, fast über 20 Jahre nach ihrer ersten Aufführung durch Reichensperger – noch im Anfangsstadium ihrer industriellen Entwicklung. Diese halt zum Teil insbesondere beim Kinetischgetriebeform, denn es hat kein gewöhnliches Cellulose, bei der Karbonatide, form wasserlöslich ist und vollständig des Nitrocellulose hin, zum Teil infolge der auf Gebieten, welche bisher als andere Präparate ausgefüllt wurden, wie zum Beispiel, von Latex, von Gummi etc., zum Teil auch auf solche, für welche brauchbare Produkte nicht leicht zu erhalten sind für welche die offene Imprägnierung von Acetylcellulose eine kleine Chance bietet. Soziale Lage zeigt ein typisches Beispiel hierfür. Die Leistung, welches die Verwirklichung der Acetylcellulose findet angenommen hat, hat sich entsprechend vergrößert haben sollen. Tatsächlich aber sind die Literaturangaben, z.B. Schmidt in welcher die nationale Produktion für das Jahr 1911 auf 10000 kg angegeben wird (Schmidt & Gieseler Ch Ztg 38, 1273 (1912)), ganz unvollständig zu sein gegeben, was auch die kommerzielle Bedeutung streicher Anwendungsgebiete in der Literatur wesentlich überschätzt wird.

Welche Bedeutung die Festsetzung der Arbeitszeiten in der Zukunft erlangen wird, hängt zunächst von ihrer Prioritätsetzung ab, in deren Lage aus den den Zeitmarktfaktoren der Existenz, zusammen mit den mit der Zeitbindung verbundenen

besserer und noch billigerer Lösungsmittel und nicht zum wenigsten noch stabilerer und widerstandsfähigerer Acetylierungsstufen, als sie heute vorhanden sind, da hierdurch weite Absatzgebiete, z. B. dasjenige der Kunstseidefabrikation, ohne weiteres erschlossen werden würden.

**Literatur:** SCHULTZENBERGER, *C.r.* **61**, 484 [1865]. — FRANCHIMONT, *B* **12**, 2059 [1879] und **14**, 1290 [1881]. — SKRAUP, *B.* **32**, 2413 [1899] und **34**, 1115 [1901]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Darstellung von Cellulosetetraacetat. *D. R. P.* 85329 [1884]. — ED. H. SKRAUP, Notizen über Cellulose und Stärke. *B.* **32**, 2413 [1894]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Fabrikation von Celluloseacetat. *J. Ch. I.* **14**, 435, 447, 987 [1895]. — HENCKEL V. DONNERSMARCK, Darstellung von Cellulosetetraacetat. *D. R. P.* 105347 [1898]. — K. O. WEBER, Über Neuerungen in der Celluloseindustrie, Fettsäureester, Cellulosetetraacetat, Cellulosetributyrat. *Z. angew. Ch.*, **12**, 5 [1899]. — A. P. N. FRANCHIMONT, Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit Zusatz von Schwefelsäure auf die Cellulose. *B.* **18**, 472 [1899]. — L. VIGNON und F. GERIN, Acetylderivate der Cellulose und Oxycellulose, *C.r.* **131**, 188 [1900]. — CROSS und BEVAN und R. L. JENKS, Über die gemischten Ester der Cellulose und das Verhalten der Cellulose zur Nitriersäure. *B.* **34**, 2496 [1901]. — E. VALENTA, Cellulosetetraacetat als Ersatz für Kollodiumwolle bei Bereitung von Chlorocitratemulsionen. Photogr. Korrespondenz **1901** September, *Ch. Ztbl.* **1901**, 2, 40. — L. MAQUENNE und W. GOODWIN, Untersuchungen über die Cellulose. *Bl.* (3) **31**, 854 [1904]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Über die Konstitution der Cellulose. Essigschwefelsäureester der Cellulose. *Z. f. Farben- und Textil-Chemie*, **3**, 197 [1904]. — ARTUR G. GREEN, Über die Konstitution der Cellulose. Existenz der Tetraacetylcellulose. *Z. f. Farben- und Textil-Chemie*, **3**, 97, 309 [1904]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Über die Konstitution der Cellulose. *Z. f. Farben und Textil-Ind.* **3**, 441 [1904]. — O. N. WITT, Die künstlichen Seiden. Vortrag, gehalten im Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes am 7. März 1904. — SKRAUP und GEINSBERGER, Chloracetylcellulose, Cellobioseacetat. *M.* **26**, 1415 [1905]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN und J. TRAQUIR, Die niederen Acetylderivate von Stärke und Cellulose. *Ch. Ztg.* **29**, 527 [1905]. — A. CAMPBELL, Über die Dielektrizitätskonstante der Cellulose. *Proc. R. Soc.* **78**, Serie A, 196 [1904]. — BELTZ, Celluloseester der Fettsäuren. *Rev. g. Ch. p. et appl.* **9**, 421 [1906]. — HARDT und STREMYER, Über Acetylderivate der Cellobiose. *M.* **28**, 63 [1907]. — BERL und SMITH, Zur Kenntnis der Celluloseester (Darstellung der Formylcellulose, Acetylnitrocellulose). *B.* **40**, 903 [1897]. — Verfahren zum Färben von Fäden und Geweben aus Acetylcellulose. Leipziger Farber-Ztg., **1907**, 198. — GRANDMOUGIN, Einwirkung verschiedener Agenzien auf die Cellulose. Appretur-Ztg., **1907**, 77. — DOHT, Neuere Arbeiten über Acetylcellulose. *Z. angew. Ch.*, **20**, 143 [1907]. — EICHENGRÜN, Acetylcellulose und ihre technische Bedeutung. *Z. angew. Ch.*, **20**, 922 [1907]. — SCHWALBE, Probleme der Zellstoff- und Kunstseideindustrie. *Z. angew. Ch.*, **21**, 2404 [1908]. — EICHENGRÜN, Der nichtbrennbare Cellit-Kinematographenfilm. Photogr. Wochenblatt, **1908**, 28. — FREDERKING, Der angebliche Säuregehalt der Cellitlösung. *Mitt. Materialpr.*, **1910**. — SCHWALBE, Die Acetylierung der Baumwollcellulose. *Z. angew. Ch.*, **23**, 433 [1910]. — JENTGEN, Beiträge zur Kenntnis der Cellulose. *Z. angew. Ch.*, **23**, 1541 [1910]. — EICHENGRÜN, Neues auf dem Gebiete der Acetylcellulose. *Z. angew. Ch.*, **24**, 366 [1911]. — H. OST, Geschichtliches über Celluloseacetate. *Z. angew. Ch.*, **24**, 1304 [1911]. — EICHENGRÜN, Geschichtliches über Celluloseacetate in anderer Beleuchtung. — Zur Kenntnis der neueren Acetatseide. *Ch. Ztg.*, **34**, 347 [1910]. — Acetatlacke. Papierzeitung, **1912**. — E. J. FISCHER, Celluloseacetate und andere organische Säureester der Cellulose. *Kunstst.*, **1912**, 21, 48. — Die Verfahren zum Unentzündbarmachen der Fasern, Gewebe und Gespinste. *Kunstst.*, **1912**, 90. — Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Cellulose. *Kunstst.*, **1912**, 311. — H. OST und F. KATAYAMA, Vergleichende Acetylierung von Cellulose, Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose. *Kunstst.*, **1912**, 311. — J. GUTSCHE, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung von Stärke und Cellulose mit Essigsäureanhydrid. *Kunstst.*, **1912**, 371. — H. OST, Die Acetolyse zu Dextroseacetate. *Kunstst.*, **1912**, 412. — L. CLEMENT und C. RIVIÈRE, Über Celluloseacetat. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1912. Referat: *Kunstst.*, **1912**, 436. — MAIN, Das Acetylieren der Cellulosen. *Rev. scient.*, **1912**, 883. — MORK, Cellulosechemie des Handels. Internat. Kongreß, Washington 1912. — RATHGEN, Cellon. Museumskunde, **1913**, 44. — ROST, Neue Anwendungsgebiete des Cellons. *Kunstst.*, **1913**, 150.

Bücher: CROSS und BEVAN, *Researches in Cellulose*. London 1895. — CROSS und BEVAN, *Cellulose*, London 1903. — PIEST, *Die Cellulose*, Stuttgart 1910. — FEITLER, *Das Celluloid und seine Ersatzstoffe*, Wien 1912. — BONWITT, *Das Celluloid*, Berlin 1912. A. Eichengrün.

### Acetylchlorid s. Essigsäure.

**Acetylen**,  $CH \equiv CH$ , ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, der zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_n H_{2n-2}$  gehört. Zur Bildung aus seinen Elementen bedarf das Acetylen der Zufuhr von Wärme, welche es beim Zerfall wieder abgibt, es ist also eine endothermische Verbindung. Die molekulare Bildungswärme beträgt bei konstantem Druck und konstantem Volumen — 50 Cal. Aus der Bildungsgleichung  $2C + 2H = C_2H_2$  ergibt sich die Bildungswärme zu — 61 Cal. Das Acetylen selbst ist unter normalen Druckverhältnissen nicht explosiv. Leitet man die Zersetzung an einer Stelle ein, so pflanzt sie sich nicht fort, solange das Acetylen unter gewöhnlichem Druck steht. Sobald der Druck aber 2 Atm. erreicht, setzt sich der

Zerfall unter einer Temperaturerhöhung von ungefähr 3000° durch die ganze Masse fort. Es kann dann also eine Explosion erfolgen, wenn das Gas in einem Raum eingeschlossen ist. Ebenso verhält sich flüssiges Acetylen. Verdünnt man das Acetylen mit anderen Gasen, welche an sich nicht explosiv sind oder Explosionen mit Acetylen nicht bewirken, so wird die Explosionsfähigkeit herabgesetzt. So explodiert ein auf 7 *Atm.* komprimiertes Gemisch von Ölgas mit 20–40% Acetylen nicht, selbst wenn es der Einwirkung eines Holzfeuers ausgesetzt wird. Auch durch Abkühlung wird die Explosionsfähigkeit verringert; dasselbe ist der Fall beim Mischen mit Flüssigkeiten. Dagegen sind Gemische von Acetylen mit Gasen, welche chemisch mit ihm reagieren, wie Chlor oder Sauerstoff, sehr explosiv. Auch ein Acetylenluftgemisch ist explosiv, wenn es mehr als 5% und weniger als 80% Acetylen enthält. Die Explosion erfolgt meist unter Rußabscheidung. Die untere Grenze dafür soll 9% Acetylen betragen.

Die physikalischen Konstanten von reinem Acetylen sind folgende: *D* (bezogen auf Luft) 0,9056; *D* (bezogen auf Wasser 4°) 0,001194; 1000 *ccm* Acetylen von 1,17 *g* Gewicht enthalten rund 1000 *ccm* Wasserstoff und 1,08 *g* Kohlenstoff. Molekulare Verbrennungswärme 312,9 *Cal.* bei konstantem Druck. 1 *l* Acetylen bei 0° und 760 *mm* Druck hat rund 14100 *Cal.* Heizwert. Die Temperatur einer entleuchteten Acetylenflamme beträgt bei einem Acetylengehalt von 7,7, 12,2 und 17,0% 2420°, 2260° und 2100°, die einer leuchtenden Acetylenflamme nach NICHOLS 1900°. Die Sauerstoff-Acetylenflamme, wie sie bei der autogenen Metallbearbeitung gebraucht wird, soll etwa 3000° haben; doch will WISS für das zu Schweißzwecken günstigste Gemisch von 0,6 *Vol.* Acetylen auf 1 *Vol.* Sauerstoff nur 2340° Temperatur gefunden haben. 1 *l* Acetylen liefert beim Verbrennen 2 *l* Kohlendioxyd und 1 *l* Wasserdampf. Zur vollständigen Verbrennung von 1 *l* Acetylen sind erforderlich 2,5 *l* Sauerstoff oder 12,5 *l* Luft. Für 100 *HK* entstehen 120 *l* Kohlendioxyd und 60 *l* Wasserdampf, verbraucht werden 750 *l* Luft. Der Zerfall des reinen Acetylen in seine Elemente findet beim Erhitzen auf 780° statt. Die Entzündungstemperatur beträgt für Acetylen in Sauerstoff 428°, für Acetylen in Luft 429°. Nach V. MEYER und A. MÜNCH beträgt die Entzündungstemperatur eines Acetylen-Sauerstoffgemisches 511°. Das Acetylen ist in vielen Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, Alkohol, Aceton löslich.

Steigender Druck und sinkende Temperatur erhöhen die Löslichkeit; so vermögen 1 *Vol.* Aceton bei 12 *Atm.* Druck 300 *Vol.* Acetylen zu lösen; hierbei erfolgt eine Volumenvergrößerung der aufnehmenden Flüssigkeit; bei –80° löst 1 *Vol.* Aceton unter Atmosphärendruck mehr als 2000 *Vol.* Acetylen. Durch Druck oder Kälte kann Acetylen leicht verflüssigt werden. Nach CAILLETET<sup>1</sup> verflüssigt sich Acetylen unter einem Druck

von 48 <i>Atm.</i> bei 1°	von 94 <i>Atm.</i> bei 25°
„ 50 „ „ 2,5°	„ 103 „ „ 31°
„ 63 „ „ 10°	

Die kritische Temperatur des Acetylen beträgt 37°, der kritische Druck 68,0 *Atm.* Das flüssige Acetylen ist farblos, leicht beweglich und stark lichtbrechend. Bei –83,8° siedet es; *D*<sub>0</sub><sup>0</sup>: 0,451, *D*<sub>10</sub><sup>0</sup>: 0,420. Beim Verdunsten des flüssigen Acetylen an der Luft erstarrt es zu einer festen Masse. Der *Schmelzp.* des festen Acetylen liegt bei –81,5° und der Sublimationspunkt bei –83,6°. Infolge der geringen Abweichung des Siedepunktes des flüssigen Acetylen vom Sublimationspunkt des festen Acetylen verdampft das feste Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu schmelzen. Flüssiges Acetylen kann durch Funken oder dergleichen zur Explosion gebracht werden, verliert aber die Explosionsfähigkeit bei starker Abkühlung bis auf –80°. Durch Stoß oder Schlag allein explodieren mit flüssigem Acetylen gefüllte Stahlflaschen nicht.

**Bildungsweisen des Acetylen:** Technisch wird das Acetylen hergestellt durch Zersetzen von Carbiden mit Wasser. Das am meisten benutzte und bekannteste Carbid ist das Calciumcarbid, welches nach folgender Gleichung Acetylen entwickelt:



Die Carbide der Alkalimetalle und der Erdalkalien liefern reines Acetylen, während die Carbide der seltenen Erden Gasgemische mit mehr oder weniger Acetylen geben.

Ferner kann man Acetylen herstellen durch Zersetzung der Metallverbindungen, welche durch Einleiten von Acetylen in Metallsalzlösungen entstehen. Zersetzt man z. B. die Kupferacetylenverbindung mit Salzsäure, so erhält man Acetylen, allerdings verunreinigt; wendet man dagegen statt Salzsäure Cyankalium an, so erhält man ein äußerst reines Gas. Diese Methode wird zur Darstellung von chemisch reinem Acetylen benutzt. Acetylen aus seinen Komponenten darzustellen, ist zuerst BERTHELOT gelungen, indem er Wasserstoff zwischen zwei durch den elektrischen Strom ins Glühen gebrachten

<sup>1</sup> Weitere Versuchsergebnisse anderer Autoren vgl. J. H. VOGEL, Acetylen 1911, 8.

## Acetylen.

Kohlenelektroden hindurchleitete. Acetylen entsteht auch bei der trockenen Destillation organischer Substanzen sowie bei längerer Einwirkung von Rotglühhitze auf organische Verbindungen. Deshalb findet es sich auch im Steinkohlengas, sowie bis zu 0,8% in den Verbrennungsgasen eines zurückgebliebenen Bunsenbrenners, der mit Steinkohlengas gespeist wird. Dieses Vorkommen wurde vor der fabrikmäßigen Herstellung des Calciumcarbides fast ausschließlich zur Gewinnung des Acetylens ausgenutzt.

Besonders charakteristisch für Acetylen ist seine Einwirkung auf Kupfersalze, so daß man diese Reaktion benutzt, um Acetylen nachzuweisen und um Kupfer von anderen Schwermetallen quantitativ durch Ausfällung mit Acetylen aus einer ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung zu trennen. Es entsteht dann Kupferacetylür, welches in einer wasserfreien Form  $C_2Cu$ , und in einer wasserhaltigen Form  $C_2Cu_2H_2O$  existiert. Das Kupferacetylür ist als Endprodukt der Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Kupfersalze anzusehen, dazwischen bilden sich komplexe Verbindungen. Diese Acetylenkupferverbindung ist im trockenen Zustande an der Luft explosiv. Man nimmt an, daß sich durch Oxydation geringe Mengen Diacetylenkupfer bilden, welche die Zersetzung verursachen. Acetylen in saurer Lösung auf Kupferoxydsalze ein, so entstehen Doppelverbindungen von Acetylen mit Kupfersalzen. Auch mit Kupferoxydsalzen geht Acetylen Verbindungen ein, doch tritt hierbei gleichzeitig Polymerisation ein. Ebenso kann Acetylen mit metallischem Kupfer explosive Acetylenkupfer bilden, namentlich wenn es feucht oder mit Ammoniak verunreinigt ist. Deshalb dürfen an Acetylenapparaten keine kupfernen Hähne od. dgl. angebracht werden. Ähnlich wie auf Kupferverbindungen wirkt das Acetylen auch auf Silber- und Quecksilbersalze ein. So entsteht bei Einwirkung von Acetylen in eine ammoniakalische Silberlösung ein Körper  $C_2Ag_2$ , der bei 200° explosiv zerfällt. In wäßrigen und sauren Silberlösungen reagiert Acetylen unter Bildung von Doppelverbindungen. Auch bei Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Silberchlorid- oder Silberjodidlösung. Wirkt Acetylen auf Quecksilbersalze ein, so ist einerseits die Wirkung analog derjenigen auf Kupfer- und Silbersalze, andererseits aber entstehen durch Substitution und Addition Abkömmlinge des Acetaldehyds. Durch Einleiten von Acetylen in eine alkalische Quecksilberlösung erhält man einen weißen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung  $C_2H_2Hg$ , explosiv ist. Beim Einwirken von Acetylen auf kalte wäßrige Sublimatlösung entsteht eine Verbindung  $C_2H_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 3HgO$ , bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur dagegen erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_2(HgCl_2)_4 + H_2O$ , welche beim Zersetzen mit Salzsäure hauptsächlich Acetaldehyd gibt. Läßt man aber Acetylen in saurer Lösung auf Sublimat einwirken, so bilden sich wahre Acetylenabkömmlinge. Ebenfalls einen reinen Acetylenabkömmling erhält man aus frisch bereitetem Merkuroacetat und Acetylen. Dagegen entsteht ein Aldehydabkömmling, wenn man Acetylen in eine salpetersaure Quecksilberoxydnitratlösung leitet. Derselbe hat die Zusammensetzung  $C_2H_2NO_4H$  und kann auch aus Merkurinitrat und Acetaldehyd erhalten werden, ein Beweis für die Abstammung des Körpers vom Acetaldehyd. Aus Lösungen von Gold, Palladium, Osmium fällt Acetylen entweder die Metalle als solche oder als Doppelverbindungen aus. Auf Salze von Eisen, Nickel, Kobalt, Blei, Cadmium, Platin, Iridium, Rhodium, Zink, Arsen und Zinn wirkt Acetylen nicht ein.

Durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Platinmohr entsteht Äthylen. Dasselbe erhielt BERTHOLM auch, wenn er naszierenden Wasserstoff auf Acetylen einwirken ließ. Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff über fein verteilte Metalle wie Platin, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, so erhält man unter gewissen Bedingungen Äthylen, Äthan und andere Kohlenwasserstoffe sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe.

Halogenwasserstoffsäuren lagern sich meist an Acetylen an. Jod- und Bromwasserstoffsäure wirken direkt ein, wobei sich Jod- bzw. Bromäthylen bilden. Chlorwasserstoffsäure dagegen wirkt nur auf Acetylen im status nascendi. Eine wäßrige Lösung von unterchloriger Säure gibt in Acetylen bei 75 bis 80° hauptsächlich Dichloracetaldehyd, doch muß diese Reaktion in besonders konstruierten Apparaten vorgenommen werden, um Explosionen zu vermeiden. Ähnlich wirkt unterbrochenes Acetylen in Lösungen von Calciumhypochlorit wirken verdünnt nur sehr wenig auf Acetylen, in konzentriertem Zustande dagegen unter Umständen unter Feuererscheinungen ein. Chlorkalk soll auf Acetylen im kaltem Zustande nicht einwirken, wohl aber auf die üblichen Verunreinigungen. Man kann ihn daher als Reinigungsmittel für Rohacetylen, doch macht man immer noch alkalische Zuckersäure zur Bildung von Chlorderivaten des Acetylens und von Chlornickstoff sicher zu verhindern.

Wasser wirkt ebenso wie die Halogene. Es entsteht als Additionsprodukt Acetaldehyd, u. zw. erfolgt die direkte Anlagerung von Wasser, wenn man Acetylen sich in frisch gegläuteter Salzsäure verdichten läßt und diese dann im Bombenrohr mit Wasser über 300° erhitzt. Ferner entsteht Acetaldehyd direkt aus Acetylen und Wasserdampf bei Gegenwart einer heißen, als Katalator wirkenden Oberfläche. Auch bei der Zersetzung verschiedener Acetylenabkömmlinge entsteht Acetaldehyd (s. d.).

Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff in verdünnte kochende Salpetersäure, in welcher Quecksilberoxyd suspendiert ist, so erhält man Thioaldehyd. Ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff gibt unter dem Einfluß des elektrischen Funkens Blausäure. Diese erhält man auch, wenn Acetylen und Stickoxyd bei 800° über Platinchwamm geleitet werden. Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren, so entsteht Pyrrol und Ammoniak.

Oxydation des Acetylens: Bei der Einwirkung oxydierender wirkender Stoffe auf Acetylen können sich Oxydationsprodukte bilden, es kann nebenbei Wasseranlagerung eintreten, es erfolgt vollständiger Zerfall. Beim Schütteln einer stark alkalischen Kaliumpermanganatlösung mit Acetylen

Acetylen entstehen die Kaliumsalze der Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure. Beim Einwirken einer Chloroformlösung findet gleichzeitig Wasseraufnahme und Oxydation statt, indem sich Anhydrid und Essigsäure bildet. Wasserige Carbonatlösungen, die Kalilauge zugesetzt, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Acetylen nicht ein. Deshalb findet die Anwendung als Reinigungsmasse für Rohacetylen. Wasserstoffsuperoxyd gibt mit Acetylen Essigsäure, Acetaldehyd und Anhydrid. Bei Einwirkung von Sauerstoffsäure entstehen saure und neutrale Produkte, welche zum Teil explosiv sind. Oxydiert man Acetylen auf elektrolytischem Wege, indem man es beim Elektrolysieren von Kalilauge oder Schwefelsäure an der Anode einleitet, so erhält man im ersten Falle Ameisensäure, im zweiten Essigsäure in quantitativer Ausbeute.

Wasserstoff oder Luft wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Acetylen nicht ein, bei Erwärmen eines Gemisches dagegen findet Verbrennung statt, u. zw. je nach dem Mischungsverhältnis eine Vereinigung oder als Explosion. Eine Explosion tritt auch ein, wenn man ein Acetylenluftgemisch durch einen Initialzündler oder durch einen elektrischen Funken entzündet. Die hierbei auftretenden Verbrennungsprodukte sind verschieden je nach dem Acetylengehalt des Gemisches. Bei hohem Acetylengehalt scheidet sich Kohlenstoff aus. Die Grenzen der Rußbildung sollen zwischen 9,3 und 58,7 % Acetylen im Acetylenluftgemisch liegen. Beim Verbrennen von Acetylen in Brennlampen treten keine brennbaren kohlenstoffhaltigen Gase auf, nur bei Sauerstoffmangel findet Kohlenstoffabscheidung statt. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff hat man zur Gewinnung von Ruß benützt. Hierbei wird der Wasserstoff des Acetylen oxydiert, während der Kohlenstoff sich abscheidet. Bei einem anderen Verfahren zur Rußgewinnung hat man statt Kohlensäure oder Kohlenoxyd die Verwendung von Halogenkohlenwasserstoffen vorgeschlagen, es bilden sich dann dabei die betreffenden Halogenwasserstoffe. Setzt man Acetylen allein oder im Gemisch mit anderen Gasen der Einwirkung höherer Temperaturen aus, so tritt Polymerisation neben Kondensation ein. So bilden sich beim Erhitzen von Acetylen in Röhren auf 640 bis 800° Benzol, Toluol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chrysen, Inden, Reten und andere Verbindungen neben Kohle. Mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden höhere Olefine erhalten. Auch die stille elektrische Entladung soll polymerisierend bzw. kondensierend auf Acetylen bzw. acetylenhaltige Gasgemische einwirken. Oberhalb 1500° zerfällt Acetylen in Äthylen und Äthan. Wird Acetylen aus Calciumcarbid und wenig Wasser entwickelt, also bei verhältnismäßig hoher Temperatur, so entstehen aus Acetylen und den vorhandenen Verunreinigungen schwefel-, phosphor- und stickstoffhaltige Kondensationsprodukte, die durch einen eigenartigen Geruch bemerkbar machen. Die Anwesenheit von Metallen wie Eisen, Aluminium, Kobalt, Nickel, Platin, Silber, besonders aber von Kupfer begünstigt die Polymerisation und den Zerfall des Acetylen. So erhält man beim Überleiten von Acetylen über Kupfer bei etwa 250° einen körnähnlichen Kohlenwasserstoff, Cupren genannt. Beim Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über fein verteiltes Kobalt oder Eisen bei einer Temperatur unter 180° erhält man ein dem kanadischen Petroleum ähnliches Produkt.

### Technische Herstellung des Acetylen.

Nach der oben (Seite 131) angegebenen Gleichung wären zur Erzeugung von Acetylen theoretisch für 64 Gewichtsteile Calciumcarbid nur 18 Gewichtsteile Wasser notwendig, um 26 g Acetylen zu ergeben, während die anderen 18 Gewichtsteile Wasser zur Bildung von Atzkalk verbraucht werden. Bei einem spezifischen Gewicht des Acetylen von 1,17 würden demnach aus 1 kg Reincalciumcarbid 348 l Acetylen erhalten werden können. Praktisch jedoch ist infolge der Verunreinigungen im technischen Calciumcarbid nur mit einer Gasausbeute von etwa 300 l Rohacetylen bei 15° und 760 mm zu rechnen. Die Einwirkung des Wassers auf das Calciumcarbid ist sehr energisch; bei Anwesenheit von wenig Wasser kann dabei eine starke Wärmeentwicklung auftreten, die bei besonders ungünstigen Verhältnissen ein Glühendwerden des Carbides und Bildung von Polymerisations- und Zersetzungsprodukten des entwickelten Acetylen im Gefolge haben kann (siehe oben). Bei der technischen Herstellung des Acetylen in besonders dafür konstruierten Apparaten ist man daher gezwungen, einen mehrfachen Überschuß des an und für sich für die Zersetzung des Carbides notwendigen Wassers anzuwenden, wenn man auf gefahrlose Weise ein gut gekühltes und daher möglichst reines Acetylen erhalten will. Nach den neuesten technischen Vorschriften, die laut Beschluß der deutschen Bundesregierungen im Jahr 1914 in Kraft treten sollen, müssen auf je 1 kg zu vergasendes Carbid 10 l Entzündungs- bzw. bei besonderen automatischen Apparaten Kühlwasser entfallen, wobei die Temperatur in diesem Wasser nicht über 60° steigen darf. Außer diesen für den Bau von Acetylenapparaten grundsätzlichen Gesichtspunkten ist noch zu beachten, daß der bei der Zersetzung sich bildende Kalkschlamm etwa den doppelten

Raum des unzersetzten Carbides einnimmt, daß weiterhin aus 1 l Carbid (etwa 1,2 kg) die dreihundertfache Gasmenge entsteht. Dieser Menge muß also der genügende Raum zur Aufspeicherung zur Verfügung stehen, ohne daß unzulässige Drucksteigerung (nicht über 2 *Atm.*) eintritt.

Ein anderer Umstand, mit dem beim Bau der Acetylenapparate gerechnet werden muß, ist die sog. Nachvergasung oder Nachentwicklung. Diese Erscheinung beruht darauf, daß Calciumcarbid, mit Wasser in Berührung gebracht, selbst dann noch Acetylen entwickelt, wenn diese Berührung wieder aufgehoben ist, u. zw. dauert die Entwicklung so lange fort, bis das am Carbid haftende Wasser völlig verbraucht ist. In ähnlicher Weise geht bereits in feuchter Luft diese Zer-

setzung vor sich, viel leichter natürlich in Acetylen-entwicklern, in denen das Carbid mit Wasser bzw. mit Wasserdampf in irgend einer Weise in Berührung kommt oder in abgelagertem Kalkschlamm eingebettet ist.

Ein Acetylenapparat, wie er für Beleuchtungs- und technische Zwecke zumeist verwendet wird, besteht aus Entwickler, Wäscher, Gasbehälter und Reiniger. Der Wäscher dient gleichzeitig als Wasserabschluß zwischen Entwickler und Gasbehälter. Bei manchen Ausführungsformen, besonders bei solchen für technische (Schweiß-) Zwecke, ist der Entwickler in den Gasbehälter eingebaut. Bei Laternen u. ä. fehlt in den weitaus meisten Fällen sowohl Wäscher als auch Gasbehälter, während ein Reiniger vielfach vorhanden ist. Die Entwicklung des Acetylens kann nach 3 Arten, nach denen man auch 3 Hauptsysteme von Apparaten unterscheidet, vorgenommen werden, nämlich:

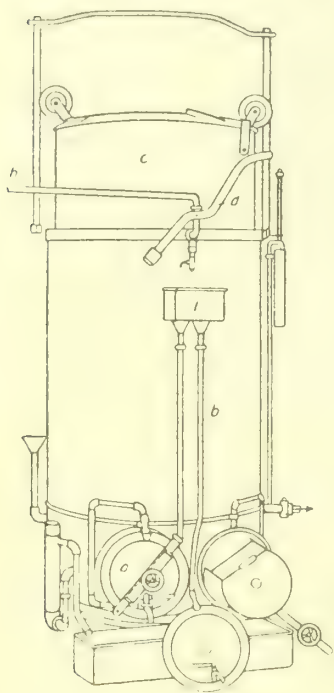


Abb. 68. Acetylenapparat nach dem Wasserzuflußsystem. Schubladenapparat von F. SCHNEIDER (Chemnitz i. S.).

1. Das Wasser läuft zum Carbid: Apparate nach dem Zulauf-, Tropf-, Wasserzuführungs-, Überschwemmungssystem.

2. Das Carbid fällt in das Wasser ein: Apparate nach dem Einfall-, Einwurfsystem, Carbidzuführungssystem (Senksystem).

3. Wasser und Carbid werden abwechselnd miteinander in Berührung gebracht und voneinander getrennt: Apparate nach dem Berührungs-, Tauch-, Spülsystem.

Je nachdem die Zuführung von Carbid oder Wasser durch Menschenhand oder durch mechanische Einrichtungen erfolgt, kann man bei jedem dieser Systeme noch unterscheiden zwischen Hand- und automatischen Entwicklern.

Beim Zulaufsystem, bei dem Carbid und Wasser voneinander getrennt sind, erfolgt die Entwicklung von Acetylen dadurch, daß eine bestimmte, verhältnismäßig geringe Wassermenge zu einer größeren festliegenden Carbidmenge fließt. Infolgedessen erfolgt die Zersetzung des Carbides unter ziemlicher Wärmeentwicklung, auch findet eine gewisse Nachvergasung statt, da der dickbreiige Kalkschlamm während der Vergasungsperiode nicht entfernt wird, das Carbid also nur bei Beginn des Wasserzulaufes mit reinem kühlen Wasser in Berührung ist, während bei der weiteren Zersetzung eine Vergasung teilweise im Kalkschlamm stattfindet. Diesen Nachteilen stehen aber gewisse Vorteile gegenüber. Die Regulierung des Wasserzuflusses, die

meist auf automatischem Wege erfolgt, ist einfach und leicht vorzunehmen; die Apparate selbst brauchen verhältnismäßig wenig Wartung und sind in ihrer ganzen Bauart äußerst einfach. Es ist auch schließlich gelungen, die Nachentwicklung durch möglichst weitgehende Unterteilung des Carbidvorrats (Schubladenapparate Abb. 68) auf ein Mindestmaß zu beschränken. Durch zweckmäßige Anordnung der Entwickler ist auch eine ausreichende Kühlung während der Vergasung erreicht worden. Besonders ist dies gelungen bei größeren Apparaten für Beleuchtungs- und Schweißzwecke. Als Tropfsystem wird dieses System häufig angewendet bei Entwicklern für sog. Kleinbeleuchtung (Gruben-, Fahrradlampen, Automobillaternen, Laternen für Streckenbeleuchtung u. s. w.).

Der in Abb. 68 veranschaulichte Apparat stellt einen sog. Schubladenapparat der Firma ERNST SCHNEIDER, Chemnitz, dar.

Die Entwickler *a* mit den Carbidbehältern sind in den Wasserbehälter *b* eingebaut, so daß das Sperrwasser des Gasbehälters *c* gleichzeitig das Kühlwasser für die Entwickler bildet. Durch Niedergang des Gasbehälters wird der Wasserzulauf *h* durch den Hebelarm *d* angestellt, das Wasser läuft durch den Verteilerkasten *l* erst in den einen Entwickler und, nachdem dieser völlig mit Wasser gefüllt, in den zweiten Entwickler. Bei steigendem Gasbehälter wird der Wasserzulauf durch das am Hebel *d* befindliche Gegengewicht geschlossen.

Die Carbidbehälter der Entwickler sind muldenförmig und durch Zwischenwände untergeteilt, so daß immer nur zu einer bestimmten Menge Carbid Wasser zuläuft. Die Entwickler sind vom Gasbehälter durch Wasserverschlüsse, die im Innern des Apparates angebracht sind, getrennt, so daß ein Rückströmen von Acetylen aus dem Gasbehälter nach dem geöffneten Entwickler nicht möglich ist.

Beim Einwurfsystem sind Carbid und Wasser ebenfalls in zwei voneinander getrennten Behältern untergebracht (Abb. 69). Um Acetylen zu erzeugen, muß man eine bestimmte Menge Carbid in eine bestimmte Wassermenge einwerfen oder einfallen lassen. Infolge des vorhandenen Wasserüberschusses macht sich bei diesem System eine unzulässige Wärmeentwicklung während der Zersetzung des Carbides im allgemeinen nicht bemerkbar. Die einfallende Carbidmenge wird auf einmal zersetzt, so daß eine Nachvergasung nicht auftritt. Das erhaltene Acetylen ist deshalb rein und vor allem fast luftfrei.

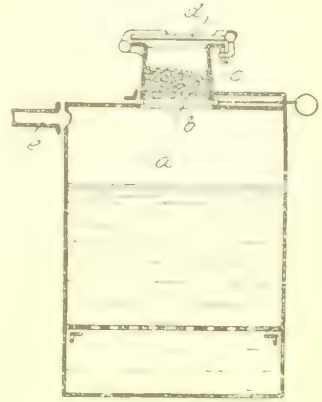


Abb. 69.

Grundform des Einwurfsystems.

Abb. 69 stellt die Grundform des Einwurfsystems dar. Das im Carbidbehälter *c* lagernde Carbid kann durch Zurückziehen des Schiebers *b*, der für gewöhnlich Carbidbehälter *c* und Entwickler *a* trennt, in das Entwicklerwasser einfallen. Das entwickelte Acetylen wird durch Leitung *e* entnommen. Der Carbidbehälter wird durch eine Klappe *d* geschlossen, ehe der Schieber *b* zurückgezogen wird. In dieser Ausführungsart wäre der Apparat in der Praxis nicht ohne weiteres brauchbar. Durch die Zeichnung soll lediglich das Prinzip des Systems gekennzeichnet werden.

Ogleich dieses System theoretisch als das beste bezeichnet werden muß, stehen den erwähnten Vorzügen mancherlei Nachteile gegenüber. Infolge der vorhandenen großen Wassermenge tritt ein Acetylenverlust ein, da 1 Vol. Wasser ungefähr das gleiche Volumen Acetylen auflöst. Weiterhin ist die Erreichung eines gleichmäßigen Carbideinfalls ohne Störung bei automatischen Apparaten, wie sie hauptsächlich für kleinere Beleuchtungs- und für Schweißanlagen angewendet werden, nur durch Verwendung feinkörnigen Carbides von etwa 1–7 mm Korngröße zu erreichen. Bei Apparaten für Handbetrieb, wie sie besonders für große Anlagen (Zentralen, Fabriken für gelöstes Acetylen usw.) in Frage kommen, fällt dieser Nachteil jedoch weniger ins Gewicht. Der Gasbehälter bei diesem System

muß selbstverständlich die ganze auf einmal entwickelte Acetylenmenge aufnehmen können.

Schließlich können jedoch auch bei Apparaten nach diesem System Gefahrenmomente (starke Wärmeentwicklung, unfreiwillige Zersetzung des Carbids und des Acetylens u. ä.) dann entstehen, wenn verabsäumt wird, das Entwicklerwasser entsprechend der bereits vergasten Carbidmenge rechtzeitig zu erneuern. Um ein Vergasen in Kalkrückständen möglichst zu verhindern, verlangen die Behörden die Anordnung von Siebböden und Rührvorrichtungen in Entwicklern, in denen Carbid von mehr als 1–7 mm Körnung vergast wird. In großem Umfange wird dieses System außer für große Anlagen, die mit Handelskarbid 20–80 mm arbeiten, neuerdings für Apparate zu Schweißzwecken angewendet. In den meisten Fällen wird bei diesen Apparaten der Einfall des feinkörnigen Carbides (1–3 oder 4–7 mm Körnung) durch eine im Inneren des Apparates angebrachte Beschickungswanne oder ein Kegel- oder Teller-ventil geregelt, welche selbst durch den steigenden oder sinkenden Gasbehälter gesteuert werden (Abb. 70).

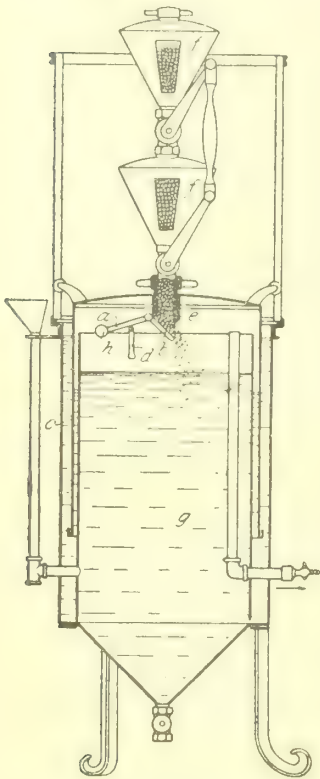


Abb. 70. Acetylenapparat nach dem Einwurfsystem.

Automatischer Acetylenapparat „Akkumulator“ der Firma KELLER & KNAPPICH, Augsburg, genehmigt für die Aufstellung in Arbeitsräumen.

Abb. 70 zeigt den Apparat Akkumulator der Firma KELLER & KNAPPICH-Augsburg, welcher zur Aufstellung in Arbeitsräumen zugelassen ist.

Der Apparat arbeitet in der Weise, daß der Hebel *a* der Klappe *b* sich beim Niedergehen des Gasbehälters *c* auf den Anschlag *d* auflegt und somit Schacht *e* öffnet. Eine bestimmte Menge des feinkörnigen Carbides, welches in den beiden Behältern *f* lagert, fällt in das Entwicklerwasser *g* ein, vergast und hebt den Gasbehälter. Das Gewicht *h* schließt dadurch mit Klappe *b* den Schacht *e*. Die beiden Behälter *f* stehen mit Schacht *e* durch zwangsläufig gekuppelte Hähne in Verbindung. Da einer der beiden Hähne immer geschlossen ist, kann ein Entweichen von Gas bei richtiger Einstellung der Hähne nicht eintreten, während ein Nachfüllen von Carbid während des Betriebes möglich ist.

Das Berührungssystem (Spül-, Tauchsystem) arbeitet im Grunde nach demselben Prinzip wie der sog. KIPPSche Gasentwicklungsapparat. Das Wasser tritt an das in einem oben geschlossenen Zylinder festgelagerte Carbid heran und wird in dem gleichen Augenblick durch den erhöhten Druck des entstandenen Acetylens weggedrückt. Wird Gas entnommen, sinkt also der Druck etwas, so tritt das Wasser wieder mit dem Carbid in Berührung u. s. f. (Spülsystem). Das Tauchsystem beruht

auf dem gleichen Prinzip, jedoch wird bei ihm das Carbid und nicht das Wasser bewegt. Meist ist das Carbid im beweglichen Gasbehälter untergebracht. Erreicht der Gasbehälter seine tiefste Stellung, so taucht das Carbid in das Wasser, wobei sich Acetylen entwickelt, das den Gasbehälter und damit auch das Carbid aus dem Wasser hebt. Diesem System in seinen beiden Unterarten haften die meisten Mängel an, obgleich es im Anfang der Acetylenindustrie infolge der einfachen leichten Ausführbarkeit der Apparate am weitesten verbreitet war. Die Zersetzung erfolgt hier, da das Carbid nur mit Wasser befeuchtet wird, unter hoher Wärmeentwicklung und Zersetzungserscheinungen. Man erhält daher auch ein stark verunreinigtes Acetylen. Da weiterhin Carbid und Wasser, auch bei ruhendem Apparat, nicht voneinander getrennt sind, findet eine dauernde Nachvergasung statt, die erst zum

Stillstand kommt, wenn sämtliches Carbid zersetzt ist. Immerhin ist es gelungen, auch diesem System die größten Mängel zu nehmen, so daß seiner Verwendung bis zu einer gewissen Carbidfüllung bei geeigneter Apparatekonstruktion nichts im Wege steht. In Aufnahme ist dieses System besonders als Spülsystem wieder gekommen, nachdem es gelungen war, aus feinkörnigem Carbid unter Zusatz geeigneter Bindemittel Carbidpatronen mit verhältnismäßig großer Haltbarkeit, Festigkeit und sehr geringer Nachvergasung herzustellen (Beagid-, Carbidiäpatronen). Apparate mit solchen Patronen dürfen mit Genehmigung der Behörden auf Grund vorausgegangener Betriebsprüfung des Typs durch den Deutschen Acetylenverein bei einer Carbidfüllung bis zu 2 kg auch in bewohnten Räumen aufgestellt werden (Abb. 71).

Der Apparat besteht aus dem Wasserbehälter *B*, dem Patronengestell *D* mit den in *E* beweglichen Scharnierstangen *C* und dem Auffangkorb *F*. In das Patronengestell *D* werden die Patronen *P* eingestellt und darüber die Gasglocke *G*, welche gleichzeitig durch die Scharnierstangen *C* des Gestells gehalten wird, gestülpt. Das Ganze wird in den Behälter *B* eingesetzt, mit den Kugelscharnieren *K* daran befestigt und nun der Behälter *B* fast völlig mit Wasser gefüllt. Durch Öffnen des Hahnes *H* entweicht zuerst die Luft, während gleichzeitig das Wasser an die untere Patrone herantritt und Acetylen entwickelt. Wird Hahn *H* geschlossen, so drückt das nachentwickelte Acetylen das Wasser von der Patrone fort. Auffangkorb *F* dient dazu, etwa abbröckelnde Patronenstückchen aufzuhalten.

Verwendet wird schließlich das Berührungssystem auch für Kleinbeleuchtungsapparate (Automobilscheinwerfer) und für sog. Sturmfackeln, welche nur im Freien aufgestellt werden, wobei also die Nachvergasung in sicherheitstechnischer Hinsicht nicht so sehr ins Gewicht fällt.

Acetylenapparate müssen entweder in einem besonderen Apparatehaus oder im Freien unter genau vorgeschriebenen Bedingungen aufgestellt werden. In neuerer Zeit gestattet man jedoch die Aufstellung gewisser Apparate zur Erzeugung von Acetylen, das ausschließlich für technische Zwecke (autogene Metallbearbeitung) benutzt werden soll, auch in Arbeitsräumen, jedoch nur, nachdem der Typ des betreffenden Apparates ausdrücklich von einer bundesstaatlichen Aufsichtskommission dafür zugelassen ist, was wiederum nur auf Grund einer vorausgegangenen Betriebsprüfung durch den Deutschen Acetylenverein erfolgen darf. In solchen Apparaten darf der Carbidbehälter keinesfalls Raum für mehr als 4 kg Carbid gewähren. Ferner darf die Möglichkeit eines Austritts größerer Mengen von Acetylen aus dem Apparat in den Aufstellungsraum nicht gegeben sein. Der Apparat muß weiter entweder mit Vorrichtungen versehen sein, die ein gefahrloses Nachfüllen von Carbid während des Betriebes gestatten, oder mit solchen, die ein Öffnen des Carbidbehälters während des Betriebes oder bei gefülltem Gasbehälter verhindern. (Vgl. Abb. 70.) Außerdem müssen diese Apparate mit einer geprüften Wasservorlage versehen sein, durch welche ein Rücktritt von Sauerstoff aus dem Schweißbrenner nach dem Apparat hin aufgehalten und abgeleitet wird.

Für Apparate bis 10 kg Carbidfüllung kann auf Grund der gleichen Prüfung die Freizügigkeit, d. h. die Benutzung in anderen Orten ohne vorherige polizeiliche Anmeldung gewährt werden.

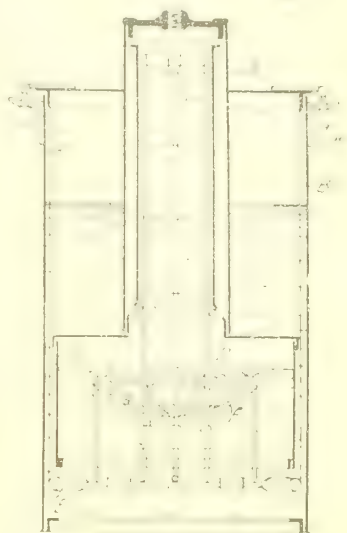


Abb. 71 Acetylenapparat nach dem Berührungssystem

Beagidapparat der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄTS-A.-G., Lechbruck

**Acetylenbrenner.**

Für Beleuchtungszwecke benutzt man offene und Glühlichtbrenner. Während die Leuchtkraft für Glühlicht zum großen Teil vom Glühkörper abhängt, ist sie bei offenen Brennern von ihrem Verbrauch an Acetylen abhängig.

Die gebräuchlichsten offenen Brenner haben 10, 12, 15, 20 und 25 l Stundenverbrauch. Es kommen aber auch andere Größen in den Handel, z. B. mit 60 und 100 und neuerdings auch solche mit nur 2 l Stundenverbrauch. Die letzteren sollen Verwendung für Bergwerkslampen finden. Bei Dauerprüfungen, welche ich anstellte, haben sie sich trotz des geringen Gasverbrauchs bewährt; so brannten sie über 2000 Stunden ohne jede Störung. Bei den offenen Brennern muß man unterscheiden zwischen solchen für Acetylen und solchen für Acetylenluftgemische. Zu den ersten gehören die Strahlen-(Loch-)brenner und die Schnittbrenner, die jedoch nur für kleinere Lampen Verwendung finden, da bei ihnen leicht ein Verrußen eintritt. Für Acetylenluftgemische gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ausführungsarten von Brennern. Beim BILLWILLER-Prinzip ist der eigentlichen Brenneröffnung noch eine durchbohrte Platte vorgelagert, über welcher die Flamme schwebt. Beim DOLAN-Prinzip geht dagegen der Gasstrahl durch eine Erweiterung im Brennerkopf (Vorkammer), die mit der äußeren Luft in Verbindung steht. Beide Aus-

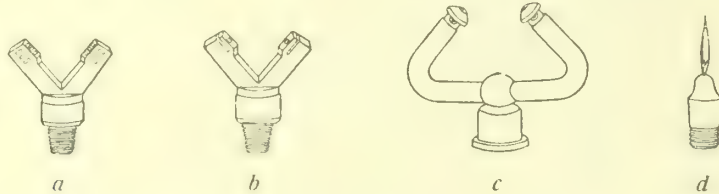


Abb. 72.

*a* Doppelbrenner nach dem DOLANprinzip; *b* Doppelbrenner nach dem BILLWILLERprinzip; *c* Doppelbrenner nach dem DOLANprinzip; *d* Brenner ohne Luftzuführung (Einlochbrenner).

führungsformen bezwecken, ein Acetylenluftgemisch herzustellen und dieses zur Verbrennung zu bringen. Da durch die Luftzuführung eine Kühlung des Brennerkopfes stattfindet, neigen diese Brenner weniger zur Verrußung.

Der Einführung des Acetylenglühlichts standen zuerst große Schwierigkeiten entgegen, weil das Acetylenluftgemisch, welches die entleuchtete Flamme liefert, explosiv ist. Es ist aber trotzdem gelungen, gut funktionierende Acetylenglühlichtbrenner herzustellen. Ihre Konstruktion beruht auf dem Bunsenbrennerprinzip, jedoch muß auf Erzielung eines stets gleichen Acetylenluftgemisches sowie auf Kühlung des Brenners geachtet werden, da sonst leicht ein Zurückschlagen der Flamme erfolgt. Man erreicht dies dadurch, daß man die Mischung der Luft mit dem Acetylen erst oberhalb der Brennerdüse erfolgen läßt, das Brennerrohr oberhalb der Düse einschnürt und Drahtsiebe einschaltet.

Noch größer waren die Schwierigkeiten bei der Konstruktion von hängenden Acetylenglühlichtbrennern; hier machte sich die Eigenschaft des Acetylens, bei höherer Temperatur leicht teerige Polymerisationsprodukte zu bilden, welche die Düsen des Brenners verstopfen, noch leichter bemerkbar. Doch auch hier ist es gelungen, durch geeignete Konstruktionen die abziehenden heißen Verbrennungsgase möglichst schnell abzuleiten und dadurch brauchbare Brenner für Acetylenhängelglühlicht herzustellen.

Bei der Verwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken ist meist eine gute Reinigung durchaus notwendig. Vor allem gilt dies für Acetylenglühlicht, da

die im Acetylen vorhandenen Unreinigkeiten sehr schnell die Glühkörper zerstören. Bei offenen Brennern ist jedenfalls in geschlossenen Räumen eine Reinigung erforderlich, da die Verbrennungsprodukte der Verunreinigungen des Acetylens leicht Nebel bilden und die Atmungsorgane reizen.

### *Reinigung des Acetylens.*

Man reinigt das Rohacetylen, indem man es durch geeignete Massen streichen läßt. Eine wirksame Reinigungsmasse soll instande sein, die Verunreinigungen des Rohacetylens bis auf geringe Reste zurückzuhalten, ohne das Gas selbst anzugreifen. Als Verunreinigungen, welche unschädlich gemischt werden müssen, kommen vornehmlich in Betracht: Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Je nach ihrer Wirkungsweise unterscheidet man Reinigungsmassen, welche oxydierend wirken, und solche, welche die Verunreinigungen ausfällen. Als Oxydationsmittel haben sich bewährt: Chlor in Form von Chlorkalk, Chromsäure, ferner sind dafür vorgeschlagen: Braunstein, Eisenoxychlorid u. a. Bei Verwendung von Chlorkalk ist es notwendig, Zusätze zu machen, um die Entstehung freien Chlors zu verhindern. Dazu benutzt man Kalkhydrat und chromsaure Salze. Die letzteren haben noch den Vorteil, daß sie neben der Wirkung, das freie Chlor zu binden, auch noch die reinigende Wirkung unterstützen. Eine andere Reinigungsmasse enthält nur Chromsäure oder Schwefelsäure und ein chromsaures Salz; wieder eine andere enthält Eisenoxychlorid unter Zusatz verschiedener Katalysatoren. Letztere läßt sich durch einfaches Luftdurchsaugen regenerieren und deshalb mehrere Male benutzen. Auf dem Prinzip der Ausfällung der Verunreinigungen beruht eine Reinigungsmasse, welche die sauren Eisen-, Kupfer- oder Quecksilbersalze als wirksamen Bestandteil enthält. Um ein Neutralisieren dieser sauren Salze durch das im Rohacetylen vorhandene Ammoniak zu verhindern, wird der Masse freie Salzsäure zugesetzt. Damit nun mitgerissene Salzsäuredämpfe zurückgehalten werden, muß das Gas noch durch Kalk geleitet werden. Auch diese Masse läßt sich durch Luftdurchleiten regenerieren.

Außer den vorgenannten Mitteln hat man noch eine Reihe anderer Substanzen für Reinigungsmassen benutzt, doch haben diese in die Praxis keinen Eingang gefunden. Wesentlich ist, daß die Reinigungsmassen dem durchgeleiteten Acetylen eine große Oberfläche bieten. Man erreicht dies dadurch, daß man sie porös macht oder eine poröse Masse als Träger der wirksamen Substanz nimmt.

Zu den durch Oxydation wirkenden Reinigungsmassen gehören u. a. Acagin und Puratylen, deren reinigende Wirkung auf Chlorkalk beruht, ferner Heratol, dessen reinigendes Prinzip Chromsäure ist, und Catalysol, welches Eisenoxychlorid neben einigen anderen Katalysatoren enthält.

Zu jenen Reinigungsmassen, welche die Verunreinigungen ausfällen, gehört Frankolin, dessen wirksamer Bestandteil Kupferchlorür in salzsaurer Lösung ist.

Eine der verbreitetsten Reinigungsmassen, das vorerwähnte Heratol, wird nach ULLMANN in folgender Weise hergestellt: 20 kg Natriumbichromat werden in 25 l Wasser aufgelöst, wozu 15 l konz. Schwefelsäure 66° Bé. langsam unter Rühren hinzugefügt werden. Die erkaltete Lösung wird hierauf in einer Mischtrommel mit 30-35 kg Kieselgur innig gemischt, wobei ein fast trockenes staubförmiges Pulver erhalten wird, das direkt gebrauchsfähig ist.

Je nach der Menge der Verunreinigungen im Rohacetylen kann man mit 1 kg guter Reinigungsmasse 10-40 cbm Acetylen so weit reinigen, daß es von der Haupt-

menge seiner Verunreinigungen befreit ist und nur noch praktisch bedeutungslose Spuren davon enthält.

Bei einem Wechsel der Reinigungsmassen in demselben Reiniger ist dieser sorgfältig von der zuerst benutzten Masse zu befreien, da das Vermischen von Massen verschiedener Gruppen zu großen Unzuträglichkeiten führen kann; z. B. können Acagin und Ileratol beim Vermischen freies Chlor entwickeln, das beim Öffnen des Reinigers Anlaß zu Explosionen sein kann.

#### Analyse.

Das Acetylen wird nachgewiesen durch ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen, die durch Hydroxylamin entfärbt sind. Sobald Spuren von Acetylen mit dieser Lösung zusammengebracht werden, entsteht eine Rotfärbung durch Acetylenkupfer. Im allgemeinen jedoch erstreckt sich die Analyse des Acetylens auf die Feststellung der Verunreinigungen. Die auf S. 139 genannten Verunreinigungen – Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak – sind in jedem Rohacetylen vorhanden; ihre Menge schwankt je nach der Art der Entwicklung des Acetylens stark, u. zw. für Phosphorwasserstoff zwischen 0,03 und 1,8%, für Schwefelwasserstoff zwischen 0,001 und 1,5%, für Ammoniak von 0,02 bis 2,9%. Als Kriterium für die Verunreinigung des Rohacetylens gilt der Gehalt an Phosphorwasserstoff, u. zw. soll dieser höchstens 0,04 Vol.-% betragen. Phosphorwasserstoff wird nachgewiesen, indem man das vom Schwefelwasserstoff befreite Rohacetylen durch salzsaure Quecksilberchloridlösung leitet. Schwefelwasserstoff weist man durch Bleiacetatlösung nach. Eine einfache qualitative Methode, das Acetylen in der Praxis auf seine Reinheit zu prüfen, besteht darin, daß man einen Filterpapierstreifen mit Silbernitratlösung tränkt und das Acetylen einige Sekunden dagegen strömen läßt. Je nach dem Gehalt an Phosphorwasserstoff färbt sich das Papier mehr oder weniger braun oder auch schwarz.

Quantitativ werden sowohl Phosphorwasserstoff als auch Schwefelwasserstoff bestimmt, indem man entweder das Acetylen oder die aus ihm stammenden Verbrennungsgase durch eine Lösung von Natriumhypochlorit- oder -hypobromit leitet und in ihr die gebildete Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure bestimmt (LUNGE, CEDERCREUTZ, *Z. angew. Ch.* 1897, 651). Ammoniak wird durch Säure von bekanntem Gehalt absorbiert und die Menge der verbrauchten Säure bestimmt.

#### Verwendung.

Als in Deutschland im Jahre 1895 das technische Carbid und die Schönheit der offenen Acetylenflamme bekannt wurden, glaubte man zumal angesichts seiner einfachen Darstellungsweise in weiten Kreisen, das Acetylen sei berufen, das Steinkohlengas zu verdrängen. Diese Hoffnungen sind nicht in Erfüllung gegangen, können auch aus wirtschaftlichen Gründen infolge der heutigen Verhältnisse (Glühlicht, Metallfadenlampen) niemals mehr in Erfüllung gehen. Für Einzelanlagen und zur Beleuchtung kleinerer Ortschaften hat sich das Acetylenlicht aber durchaus bewährt. Zurzeit (1913) sind in Deutschland nach allerdings nur rohen statistischen Ermittlungen etwa 30000 Anlagen zur Beleuchtung einzelner Gebäude im Betriebe, und rund 180 kleinere Ortschaften haben das Acetylenlicht für zentrale Beleuchtung eingeführt. Eine große Zahl von Explosionen brachte das Acetylen in weiteren Kreisen in Mißkredit. Nachdem aber 1906 eine staatliche Kontrolle aller Acetylenanlagen eingeführt, auch brauchbare Normen für die Herstellung der Acetylenapparate geschaffen wurden, sind die vielen minderwertigen Apparate ausgemerzt

und ist dementsprechend die Zahl solcher Explosionen stark zurückgegangen, zumal das Publikum inzwischen auch gelernt hat, mit dem Gase umzugehen.

Außerordentlich große Verbreitung hat das Acetylen in der sog. Kleinbeleuchtung gefunden. Namentlich die Benutzung tragbarer Acetylenlampen in Bergwerken nimmt von Jahr zu Jahr in großem Umfange zu.

Mit der Einführung der autogenen Metallbearbeitung (s. d.) ist dem Acetylen ein neues Anwendungsgebiet entstanden, da die Acetylen-Sauerstoffflamme sich in hervorragender Weise zum Schweißen und Schneiden der Metalle eignet.

Ein weiteres Verwendungsgebiet hat das Acetylen in der chemischen Industrie zur Herstellung gewisser Verbindungen gefunden. Erwähnt seien die Acetylenchlorverbindungen (s. d.) sowie der Acetaldehyd (s. d.).

Durch Spaltung des Acetylens unter Druck mittels elektrischen Funkens wurden bis Ende 1912 in Friedrichshafen in einer großen Anlage Ruß und Wasserstoff gewonnen. Letzterer, der zur Füllung der Zeppelinluftschiffe diente, besaß eine Reinheit von 98 bis 99 %. Das Hauptprodukt, der Ruß, war zwar von großer Reinheit, eignete sich aber wegen seiner physikalischen Eigenschaften nicht für alle Zwecke, so daß er nur beschränkten Absatz fand. Die Anlage wurde deshalb nach zweijähriger Betriebsdauer wieder aufgegeben, trotzdem das Spaltungsverfahren inzwischen technisch vorzüglich durchgebildet war.

Eine der bequemsten und zugleich sichersten Formen, in welchen das Acetylen Verwendung findet, ist die des „gelösten Acetylens“ (Dissousgas). Es kommt in Stahlflaschen in den Handel, wie andere verdichtete Gase. Da jedoch das komprimierte Acetylen bei 2 *Atm.* Überdruck explosibel wird, ist man gezwungen, ein anderes Verfahren zur Herstellung verdichteten Acetylens einzuschlagen. Man füllt die Stahlflasche mit einer feinporösen zementartigen Masse, welche mit Aceton getränkt wird. In diese so vorbereitete Flasche wird das sehr gut gereinigte und getrocknete Acetylen mittels eines Kompressors bei 12 bis 15 *Atm.* eingedrückt. Das Aceton kann bei diesen Drucken ungefähr das 250 bis 300fache seines eigenen Volumens an Acetylen auflösen, jedoch wird diese Löslichkeit durch Verunreinigungen des Acetylens stark beeinflußt. Obgleich eine Acetonacetylenlösung noch bei 10 *Atm.* Druck inexplodibel ist, kann bei höheren Drucken eine Zersetzung dieser Acetylenlösung dennoch eintreten; deshalb läßt man die Lösung durch eine poröse Masse aufsaugen. Durch die feinen Kanäle wird eine etwaige Explosion an der Fortpflanzung verhindert und bleibt auf den Ort des Entstehens beschränkt.

Der Inhalt einer Flasche für gelöstes Acetylen setzt sich ungefähr folgendermaßen zusammen:

Poröse Masse . . . . .	25 „
Aceton . . . . .	10 „
Acetylen . . . . .	22,5 „
Raum für Ausdehnung durch Wärme . . . . .	2,8 %
Freier Raum . . . . .	9,7 %

In Deutschland sind bis jetzt vier Anlagen zur Herstellung gelösten Acetylens im Betriebe, in Cuxhafen, Düsseldorf, Berlin und Friedrichshafen.

Einen ungefähren Überblick über die Verwendung des Acetylens gibt nachfolgende Zusammenstellung über die im Jahre 1912 in Deutschland verbrauchte Carbidmenge, wobei zu beachten ist, daß man im Durchschnitt in der Praxis etwa 3,6 *kg* Carbid verbraucht, um 1 *cbm* Acetylen zu gewinnen. Insgesamt wurden nun

in Deutschland für die nachbenannten Zwecke im Jahre 1912 rund 49000 t Carbid vergast, von welchen nach meinen Ermittlungen entfielen:

Für Bergwerks-, Fahrrad-, Automobilaternen . . . . .	15000 t
„ stationäre Einzelbeleuchtungsanlagen . . . . .	12000 „
„ Zentralanlagen . . . . .	4000 „
„ gelöstes Acetylen . . . . .	200 „
„ sonstige Beleuchtungs-zwecke (Fackeln u. s. w.) . . . . .	300 „
„ Zwecke der autogenen Metallbearbeitung . . . . .	17000 „
„ sonstige Zwecke (Ruß- und Chloracetylenderivate) . . . . .	500 „

### Gesetzliche Bestimmungen.

In den Jahren 1897 und 1898 sind in den deutschen Bundesstaaten überall Verordnungen, bzw. Vorschriften für die Herstellung und den Betrieb von Acetylenapparaten erlassen, die durchweg sehr voneinander abwichen. Im Jahre 1907 wurden diese durch Vermittlung des Reichsamtes des Innern aufgehoben und in allen deutschen Bundesstaaten gleichlautende Verordnungen erlassen, die aber infolge der raschen Fortschritte bald veralteten und im Jahre 1913 durch eine neue Verordnung<sup>1</sup> ersetzt wurden, die in allen Bundesstaaten im Laufe des Jahres 1914 in Kraft tritt. Für Acetyलगasfabriken kommen außerdem noch in Betracht die „Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke“. Unter Acetyलगasfabriken sind solche Anlagen zu verstehen, welche das Acetylen käuflich abgeben (Ortszentralen, Fabriken zur Herstellung gelösten Acetylens u. a. m.). Für den Verkehr mit gelöstem Acetylen sind ferner noch die Anlage C der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 23. Dezember 1908<sup>2</sup>, betreffend die Eisenbahnverkehrsordnung, und in Preußen die Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen<sup>3</sup>, zu berücksichtigen. Schließlich sei noch erwähnt, daß der Deutsche Acetylenverein in Berlin allgemein anerkannte „Normen für die Herstellung von Acetylenapparaten“ herausgegeben hat.

**Literatur:** a) Bücher: M. ALTSCHUL, Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte, in Verbindung mit K. SCHEEL und J. H. VOGEL. Bd. I, 1899; II, 1900; III, 1901. Nicht fortgesetzt. Halle a. S. Karl Marhold. – NIK. CARO, Anleitung zur sicherheitstechnischen Prüfung und Begutachtung von Acetylenanlagen. Berlin, S. Calvary & Co., 1902; Die Explosionsursachen von Acetylen. Aus „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes“. Berlin 1906. – Deutscher Acetylenverein, Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Halle a. S., Karl Marhold, 1900. – F. LIEBETANZ, Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung, für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt. 3. Aufl. Leipzig, Oskar Leiner, 1909. – J. H. VOGEL, Acetylenzentralen. Halle a. S., Karl Marhold, 1901; Handbuch für Acetylen. In Verbindung mit CARO und LUDWIG herausgegeben. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1904; Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. Leipzig, Otto Spamer, 1911. – b) Periodische Zeitschriften: Acetylen in Wissenschaft und Industrie. Halle a. S., Karl Marhold, seit 1898. – Carbid und Acetylen, erschien 1897 bis 1908 unter dem Namen „Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation, Acetylen und Kleinbeleuchtung“. Berlin, Dr. Wedekind & Co., G. m. b. H. J. H. Vogel.

**Acetylenblau** 3R, BX, 3B, 6B (*Ciba*), sind substantive Azofarbstoffe, die sich von der Naphthacetoldisulfosäure ableiten. Sie werden auch für tierische Fasern angewendet und sind besonders in ihren blaustichigen Marken wegen ihrer Waschechtheit geschätzt. Ristenpart.

**Acetylenchloride.** Hier sollen die wichtigsten, aus Acetylen und Chlor technisch hergestellten Verbindungen sowie ihre Abkömmlinge beschrieben werden.

**1. Acetylentetrachlorid** (Tetrachloräthan)  $C_2H_2Cl_4$ . Die Überführung des Acetylens in Acetylentetrachlorid gelang zuerst BERTHELOT und JUNGFLIECH im Jahre 1869 (A. Suppl. 7, 252) in folgender Weise: Acetylen wurde in Antimonpentachlorid eingeleitet, wodurch sich die Doppelverbindung  $SbCl_5 \cdot C_2H_2$  bildete. Diese

<sup>1</sup> Vgl. „Carbid und Acetylen“, 1913, Nr. 9, S. 93.

<sup>2</sup> R.-G.-Bl. 1909, S. 93 ff.

<sup>3</sup> Ministerialblatt der Handels- und Gewerbeverwaltung, 1913, Nr. 12.

Verbindung wurde mit Antimonpentachlorid erhitzt, wobei sie sich unter starker Wärmeentwicklung in Acetylentetrachlorid und Antimonchlorür zersetzte nach der Gleichung:  $SbCl_5 \cdot C_2H_2 = SbCl_5 = C_2H_2Cl_4 + 2SbCl_3$ . Die Zersetzung wurde in einem Destillationsapparat vorgenommen, so daß sich das Acetylentetrachlorid in einer Vorlage kondensierte. BERTHELOT und JUNGLEISCH fanden ferner, daß die Doppelverbindung von Acetylen mit Antimonpentachlorid, für sich allein erhitzt, Acetylendichlorid (Dichloräthylen) unter Zurücklassung von Antimonchlorür abspaltet. Der Weg der beiden Forscher war natürlich für die technische Darstellung zu kompliziert und kostspielig. Auch die Versuche, Acetylen und Chlor direkt miteinander zu vereinigen, blieben lange erfolglos. Die direkte Vereinigung erfolgt nämlich entweder sehr langsam, auch wenn man bei Licht arbeitet, oder aber, u. zw. meist, unter Explosion, unter Bildung von Kohle, Chlorwasserstoff und Hexachloräthan. Auffallenderweise gelang es bis heute nicht, die Ursache dieser Entflammungen aufzufinden; man hat geringen Luftmengen die Schuld an der Explosion der Acetylen-Chlormischungen zugeschoben; sicher ist aber die Luft nicht die alleinige Ursache, da auch lufthaltige Mischungen häufig nicht explodieren. Nach RÖMER (A. 233, 183 [1880]) soll sich vollkommen reines Acetylen im Lichte ruhig mit Chlor vereinigen.

Der erste, welcher etwas größere Mengen Acetylentetrachlorid im Laboratoriumsmaßstabe herstellte, war MOUNFRAI (Bl. (3) 19, 447, 452, 454 [1898]). Er leitete Chlor und Acetylen in Acetylentetrachlorid ein, welches mit Aluminiumchlorid versetzt und auf 70–75° erhitzt war. Bei Abwesenheit von Luft vereinigten sich die Gase ruhig im Innern der Flüssigkeit zu Acetylentetrachlorid, welches gleichzeitig teilweise zu Hexachloräthan weiterchloriert wurde. Die Bildung von Hexachloräthan findet vorzugsweise bei hoher Temperatur statt.

Die technische Darstellung des Acetylentetrachlorides wurde erst durch das D. R. P. 154657 [1903] des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg, ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird trockenes Acetylen und Chlor abwechselnd oder gleichzeitig in Antimonpentachlorid eingeleitet, wobei man Sorge trägt, daß die Gase sich nicht mischen, um Explosionen zu verhüten. Es bildet sich hierbei durch die Einwirkung des Acetylens auf das Antimonpentachlorid die von BERTHELOT und JUNGLEISCH bereits beschriebene Doppelverbindung  $SbCl_5C_2H_2$  und gleichzeitig die Doppelverbindung  $SbCl_5 \cdot 2C_2H_2$ . Diese Doppelverbindungen werden nun durch Chlor — dies ist das Wesentliche des Verfahrens — glatt unter Bildung von Acetylentetrachlorid und Rückbildung von Antimonpentachlorid zersetzt. Das Antimonpentachlorid reagiert dann aufs neue mit dem Acetylen u. s. f.:



Das Antimonpentachlorid bleibt bei dem Prozesse sehr lange wirksam, und es können also mit geringen Mengen dieses Katalysators große Mengen Acetylentetrachlorid hergestellt werden. Es liegt hier also eine typische katalytische Reaktion vor, u. zw. eine solche, bei welcher die Zwischenreaktionen vollkommen klarliegen.

Bei der technischen Ausführung wird der Katalysator von Anbeginn der Reaktion an in Acetylentetrachlorid gelöst angewandt. Die Flüssigkeit befindet sich in einem 2teiligen Rührkessel, dessen beide Abteilungen durch eine Zirkulationsvorrichtung miteinander kommunizieren, und es wird unter guter Rührung in die eine Abteilung Chlor, in die andere Acetylen bei erhöhter Temperatur eingeleitet. In der einen Kammer bildet sich andauernd die Acetylendoppelverbindung, in der andern wird diese durch das Chlor zersetzt. Dabei füllt sich der Kessel, welcher

anfangs nur wenig Flüssigkeit enthält, allmählich mit Acetylentetrachlorid ganz an. Die entwickelte, ziemlich große Wärmemenge wird durch eine Kühlvorrichtung abgeführt. Der Katalysator bleibt bis zu außerordentlich hohen Verdünnungen hinab wirksam. Am Ende der Operation wird das Acetylen abgestellt und durch Chlor die Acetylendoppelverbindung vollständig zersetzt. Das Reaktionsprodukt, welches weniger als 1% Antimon enthält, wird fraktioniert destilliert und so das Antimon in Form von Antimonchlorür wiedergewonnen und letzteres wieder verwendet. Das abdestillierte, noch schwach antimon- und  $HCl$ -haltige Acetylentetrachlorid wird mit Wasser unter Zusatz von Kalk oder kohlensaurem Kalk von den Resten von Verunreinigung befreit und mit Wasserdampf rektifiziert. Die Ausbeuten betragen ca. 95%, auf das angewandte Acetylen berechnet. Nach diesem Verfahren wird Acetylentetrachlorid heute außer vom KONSORTIUM FÜRELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE von der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄTS-ACHTENGESellschaft in Jajce, der WESTON CHEMICAL COMPANY LIMITED in Weston Point bei Runcorn, und der COMPAGNIE GÉNÉRALE D'ELECTRO-CHIMIE DE BOZEL, Paris, fabriziert.

Das SALZBERGWERK NEUSTASSFURT hat sich unter *D. R. P.* 174068 [1904] ein Verfahren schützen lassen, bei welchem an Stelle des Antimonpentachlorids Schwefelchlorür in Verbindung mit einer geeigneten Kontaksubstanz, z. B. Eisen oder Eisenverbindungen, verwendet wird. Eigentümlicherweise bildet nämlich Acetylen mit reinem Schwefelchlorür keine Doppelverbindung, während es unter Zusatz von wenig Eisen sich mit Acetylen vereinigt. Auch diese Doppelverbindung zersetzt sich mit Chlor, dabei entsteht bei niedriger Temperatur Acetylentetrachlorid, in der Nähe des Siedepunktes der Flüssigkeit Hexachloräthan. Bei der Darstellung ersterer Verbindung sättigt man zweckmäßig die Reaktionsflüssigkeit nach wiederholter Behandlung mit Acetylen und Chlor zuletzt mit Acetylen und destilliert das gebildete Tetrachloräthan mit Wasserdampf über, wobei Schwefel zurückbleibt, der wieder in Schwefelchlorür übergeführt werden und in den Prozeß zurückkehren soll. Zwecks Darstellung des Hexachloräthans sättigt man die Flüssigkeit bei Siedehitze mit Chlor. Aus ihr scheiden sich dann beim Erkalten Krystalle von Hexachloräthan ab, welche durch Abpressen und Sublimieren oder Destillieren mit Wasserdampf etc. gereinigt werden können. Es scheint, daß das SALZBERGWERK NEUSTASSFURT heute dieses Verfahren verlassen hat und nach dem unten beschriebenen Patent von ORNSTEIN, welches es erworben hat, arbeitet.

Nach dem *D. R. P.* 196324 [1905] von H. K. TOMPKINS sollen die Explosionen, welche beim Einleiten von Acetylen in Antimonpentachlorid leicht entstehen, dadurch verhindert werden, daß dem Antimonpentachlorid von vornherein etwas Antimonchlorür zugesetzt wird, welches letztere den Chlorgehalt des partiell dissoziierten Antimonpentachlorids herabdrückt. TOMPKINS arbeitet im übrigen nach dem Verfahren von BERTHELOT, mit der Modifikation, daß das Acetylen in die heißen Antimonchloride eingeleitet wird bei einer Temperatur, bei welcher die primär entstandene Doppelverbindung  $SbCl_5C_2H_2$  sofort mit dem Antimonpentachlorid unter Acetylentetrachloridbildung reagiert und letzteres kontinuierlich abdestilliert. Der Rückstand von Antimonchlorür soll durch Einleiten von Chlor stets wieder in Antimonpentachlorid übergeführt werden.

Nach dem *D. R. P.* 201705 [1905] und 204516 [1906] von H. LIDHOLM soll die Vereinigung von Acetylen und Chlor zu Acetylentetrachlorid und Dichlorid durch Belichtung des Gemisches mit chemisch wirksamen Strahlen (auch Radium- oder Röntgenstrahlen) erzielt werden. Dabei soll die Gasmischung, um Explosionen zu verhüten, mit indifferentem Gase, z. B. Kohlensäure, verdünnt werden. Man kann die

Explosionen auch dadurch verhüten, daß die Intensität der Belichtung nicht zu stark gewählt wird. Diese Patente dürften keine technische Bedeutung haben.

Das Verfahren von *Griesheim* (*D. R. P.* 204883 [1906]) beruht auf der Beobachtung, daß Acetylen und Chlor ohne Explosion miteinander mischbar sind, wenn man die Vereinigung in einem Raume vor sich gehen läßt, welcher mit einem Verdünnungsmittel fester Natur (z. B. Sand) gefüllt ist. Diese Firma hat ferner gefunden, daß die Reaktion zwischen Acetylen und Chlor in einem solchen Raume durch Eisen beschleunigt wird. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß die beiden Gase durch mit Sand gefüllte Zuleitungsröhren in ein vertikal stehendes, gekühltes Reaktionsrohr oben eingeleitet werden, welches in seiner ganzen Länge mit Sand, der mit Eisenpulver durchmischt ist, angefüllt ist. Das gebildete Acetylentetrachlorid tropft am unteren Ende des Rohres ab. Die Reaktionswärme wird durch die Kühlung abgeführt. Durch Waschen mit Wasser und einmaliges Umdestillieren wird das Rohprodukt in reines Acetylentetrachlorid übergeführt.

Nach *D. R. P.* 241559 [1909] von G. ORNSTEIN wird Acetylentetrachlorid in der Weise dargestellt, daß Acetylen und Chlor in Acetylentetrachlorid geleitet werden, welches mit „nicht flüchtigen Katalysatoren“, z. B. Eisen, versetzt ist, oder es soll die Einwirkung an Stelle der Katalysatoren durch chemisch wirksame Strahlen bewirkt werden.

E. HÖFER und M. MUGDAN zeigten in dem *A. P.* 985528 [1910], daß auch Eisenchlorid ein wirksamer Katalysator für die Darstellung von Acetylentetrachlorid ist, und es dürfte wohl zweifellos sowohl bei dem Verfahren von *Griesheim* wie von ORNSTEIN nicht Eisen, sondern das aus dem Eisen entstandene Chlorid der wirksame Katalysator sein.

Die wichtigsten physikalischen Konstanten des Acetylentetrachlorids und seiner unten beschriebenen Derivate geben die Tabelle und die Kurven Abb. 73 u. 74 an. Die Daten entstammen teils Bestimmungen, welche im Laboratorium des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE vorgenommen worden sind, teils Veröffentlichungen von W. HERZ und W. RATHMANN (*Ch.-Ztg.* **36**, 1417 [1912]; **37**, 621 [1913]). Die Werte für Tetrachlorkohlenstoff sind zum Vergleich beigelegt. Über die Nomenklatur der Acetylenchloride vergl. B. M. MARGOSCHS *Ch.-Ztg.* **37**, 509 u. 519 [1913].

Tabelle über die Konstanten der Chlorkohlenwasserstoffe.

Bezeichnung	Sym. Dichlor- äthylen	Trichlor- äthylen	Perchlor- äthylen	Sym. Tetrachlor- äthan	Pentachlor- äthan	Hexachlor- äthan	Tetrachlor- kohlenstoff
Formel	$C_2H_2Cl_2$	$C_2HCl_3$	$C_2Cl_4$	$C_2H_2Cl_4$	$C_2HCl_5$	$C_2Cl_6$	$CCl_4$
Mol.-Gew.	90,9	131,4	165,8	167,8	202,3	236,7	153,8
$Kp_{760}$ $Kp_{738,5}$	— ca. 52°	87° 85°	— 119°	— 144°	— 159°	— 185 subl.	76,4
Dampfdrucke bei 20° C.	205 mm	56 mm	17 mm	11 mm	7 mm	3 mm	89,55 mm
Spez. Wärme bei 20° C.	0,270	0,223	0,216	0,268	0,266	—	(bei 15°) 0,2015
Verdampfungswärme (berechnet)	71 Kal.	56,59 Kal.	51,59 Kal.	54,43 Kal.	43,64 Kal.	—	46,4 Kal.
Ausdehnungskoeffizient	ca. 0,0013	0,001193	0,001078	0,000998	0,0009097	—	—
Gefrierp. in ° C.	—	—73	—19	—36	—22	—	—24,7
$D_{15}$	1,278	1,471	1,624	1,6011	1,685	ca. 2	1,601

Acetylentetrachlorid ist wie alle seine Derivate nicht brennbar. Es ist durch ein außerordentlich hohes Lösungsvermögen für organische Stoffe, besonders für Fette, Öle, Harze und teerähnliche Stoffe ausgezeichnet, und es liegt hierin und in seiner Unbrennbarkeit seine industrielle Bedeutung. Auch Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom und Jod werden leicht gelöst. Mit Schwefel mischt es sich oberhalb des Schmelzpunktes desselben in jedem Verhältnis, während die gesättigte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1% Schwefel enthält. Das Acetylentetrachlorid ist unzersetzt destillierbar und läßt sich mit Wasserdampf leicht quantitativ aus seinen Mischungen mit anderen Substanzen abdestillieren. Bei der Anwendung des Acetylentetrachlorids ist zu berücksichtigen, daß es in feuchtem Zustande Metalle langsam angreift, wobei es unter Abspaltung von 2 Chloratomen in Dichloräthylen übergeht (s. u.). Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit ist Acetylentetrachlorid jedoch

gegen Metalle fast indifferent. Es zeigt, wie alle Chlorkohlenwasserstoffe, eine gewisse narkotische Wirkung, welche jedoch entsprechend der geringeren Flüchtigkeit erheblich schwächer ist als beispielsweise die des Tetrachlorkohlenstoffes und Chloroforms. Immerhin ist natürlich dauerndes Einatmen der Dämpfe möglichst zu vermeiden. Dies gilt auch von den Acetylentetrachloridderivaten.

Gegen Säure, auch gegen starke Salpetersäure, ist Acetylentetrachlorid nur wenig empfindlich. Hochkonzentrierte Salpetersäure ist mit Acetylentetrachlorid in jedem Verhältnis mischbar und wird durch Zusatz einer Spur Wasser aus der Lösung wieder ausgefällt. Gegen Alkalien ist Acetylentetrachlorid dagegen außerordentlich empfindlich, und es spaltet schon beim Kochen mit Soda oder Magnesia allmählich Chlorwasserstoff ab, wobei es in Trichloräthylen übergeht.

Auch für sich im Einschmelzrohr auf

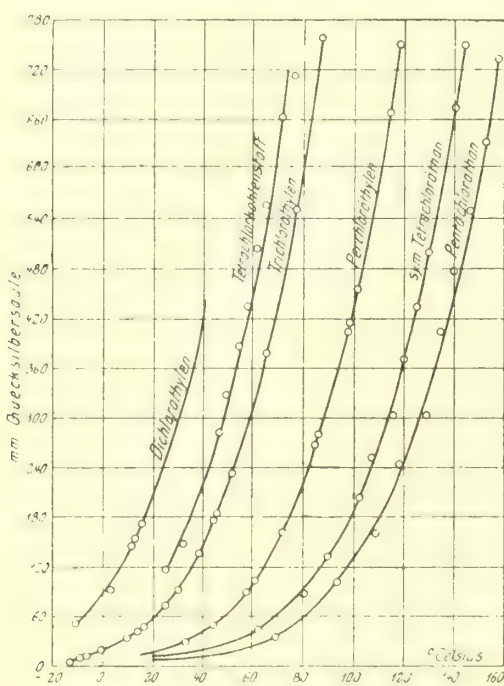


Abb. 73.

300° erhitzt, spaltet es, wie BERTHELOT und JUNGLEISCH (s. o.) feststellten, Chlorwasserstoff ab und geht in Trichloräthylen über, welches bei noch höherem Erhitzen ein weiteres Mol. Chlorwasserstoff verliert und – offenbar unter intermediärer Bildung von Dichloracetylen ( $C_2Cl_2$ ) – in Perchlorbenzol übergeht. Auch mit Aluminiumchlorid erhitzt, spaltet Acetylentetrachlorid Chlorwasserstoff ab. Wie bereits erwähnt, widerstehen dem trockenen Acetylentetrachlorid die gebräuchlichsten Metalle gut, und es halten auch gußeiserne, kupferne und verbleite Apparate gegenüber heißem, feuchtem Acetylentetrachlorid recht lange, so daß das Produkt aus solchen Apparaten im Wasserdampfstrom destilliert werden kann. Gegen Chlor ist Acetylentetrachlorid für sich allein ziemlich beständig. Im Sonnenlicht, ferner bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid und anderen Chlorüberträgern wird es zu Pentachloräthan und Hexachloräthan chloriert.

Acetylentetrachlorid wird als Lösungsmittel für Lackbestandteile, besonders für Celluloseacetat, das auch in der Filmfabrikation eine gewisse Bedeutung erlangt

hat unter dem Namen Acetosol, benutzt. Die Herstellung solcher Lösungen ist durch *D. R. P.* 175370 [1904] von LEDERER geschützt. Acetylentetrachlorid findet ferner zum Entfernen alter Farbanstriche und zum Reinigen und Entfetten von Metallen und anderen Stoffen Anwendung. In großem Umfange wird es als Lösungsmittel für organische Stoffe aller Art gebraucht. Auch zur Schwefelextraktion ist es zur Verwendung gekommen. Seine größte Bedeutung liegt indessen in seiner Überführbarkeit in andere Chloride, insbesondere in Trichloräthylen, das technisch wichtigste der Acetylenchloride.

2. *Trichloräthylen*,  $C_2HCl_3$ , wird nach dem *D. R. P.* 171900 [1905] des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE durch Kochen von Acetylentetrachlorid mit Kalkschlamm in einem Rührkessel gewonnen. Nach dem *Zus. P.* 208854 [1907] der gleichen Firma kann das Kalkhydrat auch in fester Form angewandt werden, wobei festes Chlorcalcium gewonnen wird. Eine Behandlung mit Kalkschlamm von wenigen Stunden genügt, um allen Chlorwasserstoff aus dem Acetylentetrachlorid abzuspalten und dasselbe quantitativ in Trichloräthylen überzuführen. Das abdestillierte Trichloräthylen ist fast für alle technischen Zwecke von genügendem Reinheitsgrade.

H. K. TOMPKINS erzeugt Trichloräthylen nach *D. R. P.* 222622 [1907] in der Weise, daß er Acetylentetrachlorid durch ein heißes Rohr leitet, wobei neben Chlorwasserstoff und unverändertem Acetylentetrachlorid Trichloräthylen, oder bei höherer Temperatur eine Mischung dieser Stoffe mit Hexachlorbenzol übergeht, ein Prozeß, der sich eng an die oben erwähnte Reaktion von BERTHELOT und JUNGFEISCH anlehnt.

Nach *D. R. P.* 263457 [1912] von Griesheim geht die Chlorwasserstoffabspaltung aus Trichloräthylen in der Hitze dadurch besonders leicht vor sich, daß man Acetylentetrachloriddämpfe bei ca.  $300^\circ$  durch ein Rohr, welches mit Chloriden der 2-wertigen Metalle, beispielsweise Chlorcalcium oder Chlorbarium, angefüllt ist, leitet. Es dürfte allerdings schwierig sein, nach diesem letzteren Verfahren ein Trichloräthylen, welches frei von Resten unzersetzten Acetylentetrachlorids ist, zu erhalten.

Trichloräthylen, in der Technik kurz „Tri“ genannt, ist eine chloroformähnliche Flüssigkeit vom *Kp.*  $85^\circ$  *D* 1,47. In Wasser nur spurenweise löslich, nimmt es auch seinerseits Wasser nur in Spuren auf. Gegen verdünnte Alkalien und Kalk ist Trichloräthylen beständig, es geht aber bei der Behandlung mit starken Alkalien in der Hitze in Glykolsäure über (s. u.). Dabei bildet sich spurenweise auch Dichloracetylen  $C_2Cl_2$ , welches selbstentzündlich ist. Beim Erhitzen im Rohre auf hohe Temperatur geht Trichloräthylen, wie erwähnt, in Hexachlorbenzol über.

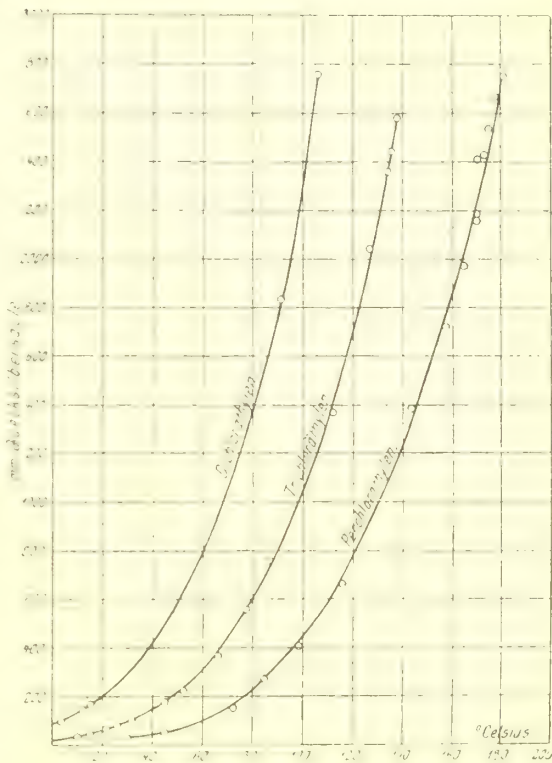


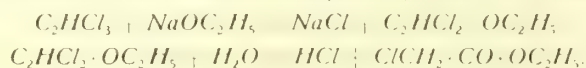
Abb. 74.

Trichloräthylen nimmt leicht auch bei Abwesenheit von Katalysatoren Chlor unter Bildung von Pentachloräthan auf. Mit Chlorwasserstoff reagiert Trichloräthylen nicht.

Trichloräthylen ist zum Unterschied von Tetrachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff nicht nur im trockenen Zustande, sondern auch bei Gegenwart von Wasser und bei höheren Temperaturen gegen die technisch gebräuchlichsten Metalle, Eisen, Kupfer, Blei, Zinn und Zink, indifferent. Diese Indifferenz in Verbindung mit seiner Nichtbrennbarkeit qualifiziert „Tri“ zu einem ausgezeichneten Ersatzmittel für Benzin und Tetrachlorkohlenstoff. Dazu kommt der Vorteil niedriger Verdampfungswärme und eines einheitlichen Siedepunktes, infolgedessen es leicht und ohne Erhöhung der Heizwirkung am Ende der Destillation aus der Fettlösung abdestillierbar ist. Die mit Trichloräthylen arbeitenden Extraktionsapparate können infolgedessen im allgemeinen wesentlich besser als mit Benzin ausgenutzt werden, zumal die Extraktion auch wegen des größeren Fettlösungsvermögens des Trichloräthylens rascher vor sich geht. Trichloräthylen löst nicht nur sehr stark Fette, Öle, Harze, teerige und bituminöse Produkte, Kautschuk und viele andere organische Stoffe, sondern auch Schwefel und Phosphor, und es wird auch zur Aufbereitung von Gasreinigungsmasse und anderen schwefelhaltigen Massen verwandt und empfohlen. „Tri“-haltige Seifen, bzw. Seifenlösungen, werden vielfach angewendet (Triol, Tripur, Westrol u. a.). In diesen Seifen gelangt die fettlösende Wirkung von Lösungsmittel und Seife vereint zur Wirkung. Die narkotischen Eigenschaften des Trichloräthylens sind nicht so stark, wie die des Tetrachlorkohlenstoffes (*Ch. Ztg.* **32**, 529 [1908]; *Arch. Hyg.* **74** [1911]). Über Trichloräthylen als Extraktions- und Waschmittel vgl. auch *Ch. Ztg.* **31**, 1095 [1907]; B. LACH, *Seifens.* **1911**, H. 15 und 16; S. HARTIG, *Sozial-Technik* **1910**, H. 16; Gewerbeinspektor-Blätter, Mitt. d. Inst. f. Gewerbehygiene zu Frankfurt, **10**, H. 22.

Trichloräthylen wird heute in ziemlich großem Maße in der Extraktionsindustrie an Stelle von Benzin verwendet. Standen früher seiner Anwendung vielfach die gegenüber Benzin etwas hohen Preise (ca. 70–80 Pfennig bei Großbezügen) entgegen, so dürfte in Zukunft bei dem andauernden Steigen der Benzinpreise dem Extraktionsmittel eine außerordentlich große Verwendung beschieden sein.

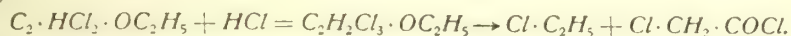
Trichloräthylen bildet das Ausgangsprodukt für eine Reihe wichtiger organischer Synthesen. Von besonderem Interesse ist seine Überführbarkeit in Indigo mit Anilin (IMBERT und KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE *D. R. P.* 216940, 209268 [1906], 194884 [1907]). Das Trichloräthylen wird zunächst mit Ätznatron, Kalk und Alkohol am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich Dichlorvinyläther bildet, welcher darauf, mit Wasser erhitzt, unter Salzsäureabspaltung glatt in Chloressigester übergeht



Der Chloressigester gibt mit Anilin Phenylglycinerester, welcher schließlich zu Phenylglycinkalium verseift wird. Der Alkohol wird zum bei weitem größten Teile bei den Operationen immer wieder gewonnen. Er verteuert indessen das Verfahren. Die Bedeutung dieser Indigosynthese liegt darin, daß durch sie die Verwendung des Acetylens an Stelle der Essigsäure ermöglicht wird, deren Preis bei der zunehmenden Abholzung der Wälder ein steigender ist, während der Acetylenpreis gleichen Schwankungen nicht unterworfen ist; der Preis des Acetylens ist dabei weniger als halb so hoch wie der einer äquivalenten Menge Essigsäure (vgl. *Ch. Ztg.* **35**, 1053 [1911]).

Der Dichlorvinyläther ist ein außerordentlich reaktionsfähiger Körper, welcher noch einer Reihe anderer technischer Umwandlungen fähig ist. Er addiert sowohl Chlor

wie Chlorwasserstoff. Die entstandenen Additionsverbindungen spalten sich bei der Destillation glatt in Dichloracetylchlorid, bzw. Chloracetylchlorid und Chloräthyl (*D. R. P.* 222194 [1909], IMBERT und KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE).



Nach diesem Verfahren werden von letzterer Firma diese Verbindungen dargestellt und in den Handel gebracht. Nach *D. R. P.* 257878 [1912] des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE wird Trichloräthylen beim Kochen mit Natronlauge oder Kalk im Rührautoklaven bei ca. 150° in glykolsaures Salz mit guten Ausbeuten übergeführt.

Diese Reaktionen des Trichloräthylens eröffnen also zum ersten Male technisch gangbare Wege vom Kohlenstoff des Carbid zu komplizierten Produkten der organischen Chemie. Es dürften diesen Synthesen sicherlich weitere folgen.

**3. Pentachloräthan**,  $C_2HCl_5$ , wird durch Einleiten von Chlor in Trichloräthylen dargestellt. Es entsteht unter Erwärmung glatt mit fast theoretischer Ausbeute. Das noch chlorhaltige Produkt wird durch Behandeln mit Wasser und etwas Kalk vom Chlorüberschuß befreit und erforderlichenfalls im Wasserdampfstrom destilliert. *Kp* 159°, *D* 1,685; es steht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Tetrachloräthan nahe. Es ist wie dieses gegen Alkalien äußerst empfindlich und geht bei Behandlung mit ihnen unter *HCl*-Abspaltung in Perchloräthylen über. Pentachloräthan greift Metalle in feuchtem Zustande in der Hitze in ähnlichem Maße an wie Acetylentetrachlorid, während es im trockenen Zustand gegen Metalle so gut wie indifferent ist. Es wird an Stelle des Tetrachloräthans da verwendet, wo ein geringerer Flüchtigkeitsgrad und ein schwächerer Geruch erwünscht sind.

**4. Perchloräthan**,  $C_2Cl_4$ , (*Kp* 119°, *D* 1,624) wird durch Kochen von Pentachloräthan mit Kalkschlamm (analog dem Trichloräthylen) gewonnen. In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es dem Trichloräthylen; es ist also wie dieses gegen Metalle, selbst in feuchtem Zustand indifferent, wie auch gegen Alkalien, dagegen empfindlich gegen Chlor. In seinen lösenden Eigenschaften ähnelt es dem Trichloräthylen. Der höhere Preis schließt allerdings eine Verwendung in gleichem Umfang wie bei Trichloräthylen aus. Perchloräthylen wird wegen seiner geringeren Flüchtigkeit und seines schwächeren Geruches als Detachiermittel, besonders im Haushalt vielfach verwendet.

**5. Dichloräthylen**,  $C_2H_2Cl_2$ , wird nach Verfahren des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE (*D. R. P.* 216070, 217554 [1907]) durch Behandeln von Acetylentetrachlorid mit Wasser und Zinkstaub am Rückflußkühler gewonnen, nach der Gleichung:  $C_2H_2Cl_4 + Zn = C_2H_2Cl_2 + ZnCl_2$ .

Der Prozeß wird auch mit Eisen ausgeführt; es muß aber dann im Autoklaven auf ca. 150–200° erhitzt werden.

Griesheim stellte nach *D. R. P.* 254069 [1912] Dichloräthylen in einem Apparate ähnlich dem oben für Acetylentetrachlorid beschriebenen dar, indem Chlor und Acetylen im theoretischen Verhältnis oder unter Acetylenüberschuß aufeinander wirken gelassen werden. Das Dichloräthylen wird von gleichzeitig gebildetem Acetylentetrachlorid und geringen Mengen anderer Verunreinigungen durch Fraktionieren getrennt.

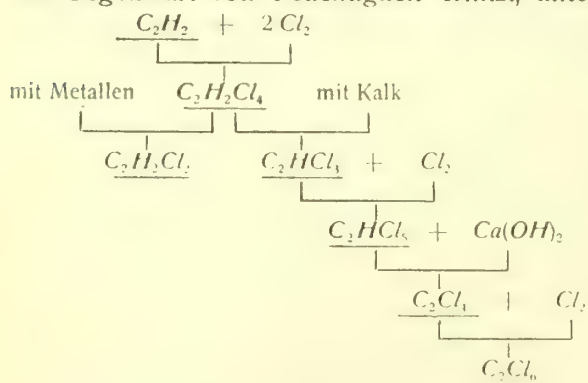
Über die Bildung von Dichloräthylen aus Acetylen und Antimonpentachlorid s. unter „Acetylentetrachlorid“.

Bei den Herstellungsprozessen entsteht ein Gemenge der beiden Stereoisomeren  $Kp$  48°, bzw. 60°;  $D$  1,265, bzw. 1,291 (s. G. CHAVANNI, *Ch. Ztrbl.* **1912**, II, 1005), welche zueinander in demselben räumlichen Verhältnisse stehen wie Fumar- und Maleinsäure, infolgedessen das technische Dichloräthylen stets einen unscharfen Siedepunkt hat.

Dichloräthylen verhält sich dem Trichloräthylen und Perchloräthylen sehr ähnlich es ist wie diese beiden Verbindungen gegen Metalle und Alkalien indifferent. Auch seine losenden Eigenschaften sind denen der genannten Verbindungen sehr ähnlich. Es besitzt ein besonders hohes Kautschuklösungsvermögen; die Herstellung von Kautschuklösungen mit Hilfe von Dichloräthylen ist durch *D. R. P.* 211186 [1907] von E. FISCHER geschützt. Die heißen Dämpfe des Dichloräthylens sind entzündlich, brennen jedoch mit so kalter Flamme, das sie leicht verlöscht. Eine Feuergefahr durch Dichloräthylendämpfe erscheint daher ebenso ausgeschlossen wie bei den anderen Acetylen-Chlorverbindungen.

**6. Hexachloräthan,  $C_2Cl_6$ ,** entsteht nach MOUNEYRAT bei erschöpfender Chlorierung von Acetylentetrachlorid mit Aluminiumchlorid als Katalysator. Nach *D. R. P.* 174068 [1904] des SALZBERGWERKES NEUSTASSFURT entsteht diese Verbindung auch, wenn man Acetylentetrachlorid und Chlor auf ein Gemisch von Schwefelchlorür mit einer geeigneten Kontaksubstanz (Eisenpulver) bei hoher Temperatur wirken läßt. Nach *D. R. P.* 248982 [1912] derselben Firma wird es durch Behandeln von Tetrachloräthan mit Chlor unter Bestrahlung mit einer an chemisch wirksamen Strahlen reichen Lichtquelle dargestellt. Dabei entsteht bei unzureichender Chlorierung Pentachloräthan, bei erschöpfender Chlorierung Hexachloräthan. Die Trennung des Hexachloräthans vom Pentachloräthan geschieht durch Auskrystallisierenlassen und Abpressen.

Hexachloräthan wird seit mehreren Jahren seitens des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE technisch aus Perchloräthylen durch Behandeln mit Chlor dargestellt nach einer bereits von FARADAY ausgeführten Reaktion. Hexachloräthan ist ein fester, campherähnlich riechender Körper, welcher bei etwa 185° ohne zu schmelzen sublimiert;  $D$  ca. 2. Es ist zum Unterschied von den anderen Chloräthanen gegen Alkalien bei hoher Temperatur durchaus beständig, geht dagegen, mit Metallen bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhitzt, unter Chlorabspaltung allmählich in Perchloräthylen über. Hexachloräthan findet als Ersatz für Campher und in der Sprengstoffindustrie bei der Herstellung von Sicherheitssprengstoffen Anwendung.



Es seien im Nebenstehenden der besseren Übersicht wegen schematisch nochmals die Prozesse dargestellt, nach welchen die Acetylenchlorverbindungen erhalten werden.

M. Mugdan.

**Acetylieren s. Acylieren.**

**Acetylsalicylsäure, Aspirin,**   $-O \cdot CO \cdot CH_3$   
 $CO_2H$

Für die Herstellung werden 138 kg Salicylsäure in 120 kg Essigsäureanhydrid gelöst und 500 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt; die Mischung wird auf 50–60° erwärmt und die Temperatur langsam auf 90° gesteigert. Man läßt unter Rühren erkalten, saugt scharf ab, wäscht den Rückstand erst mit wenig Eiswasser und dann mit Toluol aus. Aus der Lauge wird die gebildete Essigsäure und das unverbrauchte Anhydrid abdestilliert und der Rückstand ev. zu einem neuen Ansatz benutzt.

Farblose glänzende Krystallnadeln von säuerlichem Geschmack, in etwa 100 T. Wasser bei 37° löslich. *Schmelzp.* 135°; *Erstarrungsp.* 118–118,5°. Lösungen von Acetylsalicylsäure geben keine Färbung mit Eisenchlorid. Die Verbindung wurde 1899 von *Bayer* unter dem Namen Aspirin in den Arzneischatz eingeführt. Sie passiert den Magen unzersetzt und wird erst im Darm zerlegt. Antipyreticum, Analgeticum, Antineuralgicum.

**Alkalisalze** (G. RICHTER, Budapest, D. R. P. 218467):

Zur Herstellung des Natriumsalzes suspendiert man 100 T. Acetylsalicylsäure in 140 T. Methylalkohol, fügt 28 T. gesiebte calcinierte Soda hinzu und fällt das klare Filtrat mit etwa 400 T. Äther. Analog wird das Lithiumsalz gewonnen.

Letzteres kommt als Hydropyrim L. oder Grifa in den Handel (S. FRÄNKEL, *Ph. P.* 45, 85). Es ist im Wasser leicht löslich und weniger hygroskopisch als das Natriumsalz.

Calciumsalz, Aspirin löslich, Kalmopyrim,  $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . (*Bayer*, D. R. P. 253924, 255672, 255673; S. FRÄNKEL, *Ph. P.* 44, 679 [1911]), ist geschmacklos, wasserlöslich, relativ indifferent gegen atmosphärische Einflüsse. Seine Lösung gibt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag.

Der Acetylsalicylsäure-Äthylester (Alexipon, Äther acetylosalicylicus)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  ist eine farblose Flüssigkeit *Kp* 272°; *D* 1,153. Äußerlich anzuwendendes Antirheumaticum. Bestandteil des Kacepebalsams (s. d.).

Der Methylester, Methylium acetylosalicylicum, Methyl-Rhodin, bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 54°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, fetten Ölen (R. WOLFENSTEIN und J. ZELTNER, *B.* 46, 582 [1913]). Antineuralgicum; 0,5–1 g mehrmals täglich.

Der Menthylester wird dargestellt durch Acetylierung von Menthylsalicylat (D. R. P. 244787) und ist gleichfalls im Kacepebalsam enthalten. *G. Cohn.*

**Acetysal** (FRITZ-PETZOLD, Wien) heißt eine wenig voluminöse Handelsmarke der Acetylsalicylsäure. *Zernik.*

**Achibromin** (Dr. A. VOSWINKEL, Berlin), Monobromisovalerylglykolylharnstoff, perlmutterglänzende Blättchen vom *Schmelzp.* 150–152° mit rund 28% Brom, wurde 1911 als Sedativum und Hypnoticum empfohlen, blieb aber ohne jede Bedeutung. *Zernik.*

**Achijodin** (Dr. A. VOSWINKEL, Berlin), Monojodisovalerylglykolylharnstoff, farblose Krystallblättchen vom *Schmelzp.* 150°, sollte die Wirkung der Jodalkalien mit der sedativen Baldrianwirkung vereinigen, hat aber nie Bedeutung erlangt. *Zernik.*

**Acidol** (*Agfa*), Betainchlorhydrat, Darstellung: nach D. R. P. 157173 (s. auch  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$  Betain) wird aus Melasseschlempe das Betain mittels Alkohols extrahiert und nach Reinigung in das Hydrochlorid übergeführt.  $\text{CO}-\text{OH}$  Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle mit einem Gehalt von 23,8% *HCl*. In wässriger Lösung sehr stark hydrolytisch gespalten (40% des vorhandenen *HCl* sind dissoziiert). Anwendung: als „feste Salzsäure“ bei Dyspepsien; 0,5–1 g in 1/2 Weinglas Wasser gelöst. *Zernik.*

**Acidolchromfarbstoffe** (*t. Meer*), gehören zur Klasse der Deizenfarbstoffe, sind meistens Azofarbstoffe, insbesondere mit einer Hydroxylgruppe in o-Stellung.

Eine besondere Wichtigkeit haben diejenigen, die Salicylsäure zur Azokomponente haben. Die meisten von ihnen sind, wie das in ihrer Natur als lackbildende Farbstoffe begründet ist, metallempfindlich. Man färbt sie deshalb am besten aus hölzernen Gefäßen, kupferne sollen nicht blank geschleutert werden, noch sicherer setzt man 0,1 g Rhodanammionium auf 1 l Flotte zu, wodurch eine Schutzschicht von unlöslichem Rhodankupfer gebildet wird. Kalkhaltiges Wasser ist vorher durch Zusatz von etwa 0,5 g oxalsaurem Ammonium auf das Liter zur heißen Flotte zu entkalken. Viele dieser Farbstoffe zeigen auch eine Empfindlichkeit dafür, ob das Chrom, mit dem sie sich zum Lacke verbinden sollen, ihnen als Chromsalz, z. B. Fluorchrom, oder als chromsaures Salz, z. B. Kaliumchromat, dargeboten wird. Infolgedessen zeigen auch die Färbungen auf Chromkali ganz wesentliche Verschiedenheiten in bezug auf Ton und Echtheit, je nachdem das Chromkali im Chromsud- oder im Nachchromierungs- oder im Chromatverfahren zur Anwendung gelangt, da im ersteren Falle z. B. ein großer Teil der Chromsäure bereits in Chromoxyd übergeführt ist, ehe der Farbstoff damit in Berührung kommt.

**Acidolchromblau B** (*t. Meer*), beizenziehender Azofarbstoff; als violett-schwarzes Pulver im Handel. Eignet sich für das Färben von Wolle in jeder Form, besonders im Stück. Das direkt gefärbte schwärzliche Violett geht durch Nachchromieren in ein dunkles Marineblau von guter Echtheit über. Baumwoll- und Seideneffekte werden etwas angefärbt. Die Färbung auf mit Chrom angesottener Wolle fällt etwas reiner aus. Der Farbstoff eignet sich auch als Pigmentfarbe.

Acidolchromblau T ist mit dem vorigen verwandt. Wegen seiner guten Potting- und Lichtechtheit auch im Vigoureuxdruck viel verwendet; ferner für Grau- und Modetöne.

**Acidolchrombraun 3G, T** ist ein beizenziehender Azofarbstoff und als erbsgelbes Pulver im Handel. Der Farbstoff eignet sich nur für das Nachchromierungsverfahren, wobei das direkt gefärbte Gelbbraun in ein dunkles Braun übergeht. Sein gutes Egalisierungsvermögen befähigt ihn für Modetöne und Feldgrau. Auch für Chromleder gern gebraucht.

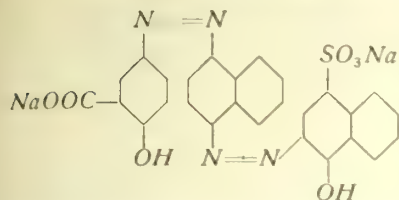
Acidolchrombraun R [1912] läßt sich auch nach dem Chromatverfahren, sowie auf Chromsud färben. Abgesehen von seiner geringen Pottingechtheit sind seine Echtheiten wie die der verwandten Marken sehr gut.

**Acidolchromgelb G, R, 1890**, beizenziehender Azofarbstoff aus  $\beta$ -Naphthylamin-



**Acidolchromrot A** (*t. Meer*), beizenziehender Azofarbstoff. Hell- bis dunkelrotbraunes Pulver, wird in erster Linie nach dem Nachchromierungsverfahren gefärbt; nach dem Chromatverfahren wird die Färbung schwächer und stumpfer, nach dem Chromsudverfahren schwächer und reiner. Sehr lichtecht, daher besonders zum Färben von Uniformtuchen. Baumwoll-effekte werden ganz wenig, Seide etwas angefärbt. Auch als Pigmentfarbe brauchbar.

**Acidolchromschwarz FF**, beizenziehender, sekundärer Disazofarbstoff aus Amino-salicylsäure-azo-naphthylamin und  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure NW. Grau- bis braunschwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Wird dargestellt nach *D. R. P.* 51504 [1889] (*Friedländer* 2, 325). Wird auf lose Wolle, Kammzug und Stückware mit Essigsäure gefärbt und nachchromiert.



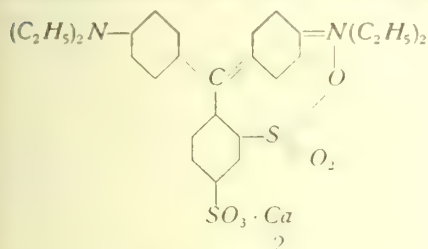
Empfindlich gegen Schwefelsäure, ebenso gegen den Kalk des Wassers, der vorher durch oxalsaures Ammoniak zu entfernen ist. Baumwolleffekte werden angefärbt. Seide bleibt viel heller. Nicht ätzbar mit Hydrosulfit.

*Ristenpart.*

**Acidolfarbstoffe** sind Farbstoffe der Firma *t. Meer*.

**Acidolblau A**, saurer Triphenylmethanfarbstoff. Dunkelgrünblaues bis kupfrig-rotes Pulver. In der Wollfärberei wegen seiner guten Walkechtheit für lose Wolle, ferner als Nuancierungsfarbstoff für Chromierungsfarbstoffe verwendet. Auch für Leder, Jute, Kokos und Stroh, in der Papierfärberei und als Baryt-, Tonerde- oder Bleilack in der Pigmentfärberei gebraucht.

**Acidolblau G**, saurer Triphenylmethanfarbstoff. Eine der mannigfachen Darstellungsweisen (*D. R. P.* 46348, 48523, 50286, 50293, 50440, 60791, 71156, 74014,



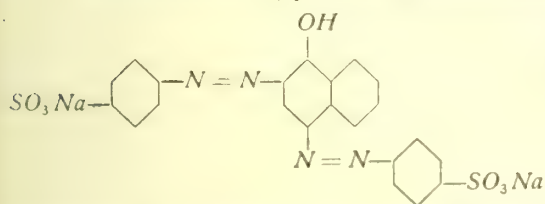
*Friedländer* 2, 31, 37, 39, 41, 43, 44; 3, 155, 159, 160) dieses wichtigen Wollfarbstoffes ist folgende:

1. Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Diäthylanilin; 2. Reduktion des erhaltenen Nitrotetraäthyl-diaminotriphenylmethans; 3. Diazotierung der Amino- und Verwandlung in die Oxyverbindung; 4. Sulfuration; 5. Kalksalz; 6. Oxydation der Leukoverbindung zum Farbstoff.

Dunkelblaues bis kupfrigrotes Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Wegen

seines guten Egalisierens und seiner vortrefflichen Lichtechtheit in weitgehendstem Maße in der Wollstückfärberei für sich allein und zur Erzeugung von Modefarben verwendet, ein ausgezeichneter Ersatz des alten Indigocarmins. Auch für beschwerte Seide, für Jute und Federn, künstliche Blumen, Tinten und Pigmentfarben verwendet. Die Farbe ist in künstlichem Lichte grüner als im Tageslicht.

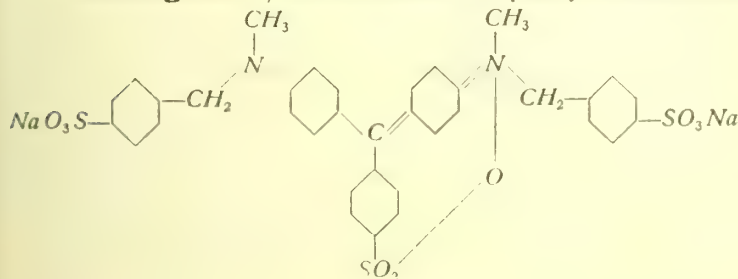
**Acidolbraun G**, primärer Disazofarbstoff aus 2 Mol. Sulfanilsäure als Diazo- und



1 Mol.  $\alpha$ -Naphthol als Azokomponente (1882). Braunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade gelbbraun, wird aber wegen seiner mäßigen Echtheitseigenschaften nur mehr als Nuancierungsfarbstoff von ausgezeichnetem Egalisierungsvermögen

verwendet. Baumwolle läßt er weiß. Hauptsächlich dient er zum Färben von Leder. Ähnliche Eigenschaften zeigen die verwandten Marken B, BR, R und T derselben Firma.

**Acidolgrün B**, 1879. Saurer Triphenylmethanfarbstoff. Darstellung: 1. Kon-

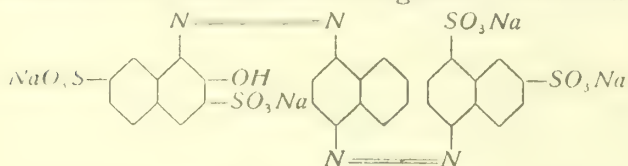


densation von Benzaldehyd mit Benzylmethylanilin. 2. Sulfierung der Leukobase. 3. Oxydation zum Farbstoff und Umwandlung in das Natriumsalz. Braunschwarzes Pulver, in Alkohol fast un-

löslich. Die wässrige Lösung färbt Wolle in neutralem Bade, daher für die Halb-  
wolltarberei, aber auch für Jute, Kokos und Papier geeignet. Die Lichtechtheit ist  
gering. Die Marke 3G färbt gelber als das vorige und die Marke S färbt stumpfer  
als die beiden vorigen.

**Acidolrot**, saurer Azofarbstoff für Wolle.

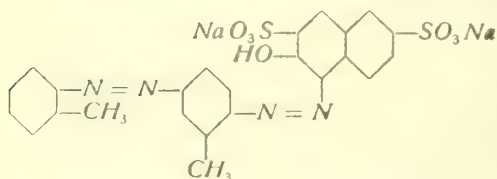
**Acidolschwarz B**, 5B, BR, saure Azofarbstoffe von vorzüglicher Lichtechtheit  
auf Wolle in Stück und Strang sowie auf Woll- und Haarhüten. Baumwoll-effekte  
werden nicht, Seide fast nicht angefärbt. Die 5B- und BR-Marke wird aus 1-Naphthyl-



amin-4,6-(bzw. 7-)-disulfosäure-  
azo- $\alpha$ -Naphthylamin und R-Salz  
hergestellt nach dem *D. R. P.*  
39029 [1885] (*Friedländer 1*, 450)  
und bildet ein schwarzes, in

Alkohol unlösliches Pulver, in Wasser leicht löslich und gut egalisierend. Die  
Marke 10B extra konz. ist ein saurer Disazofarbstoff. Sie liefert ein bläuliches Schwarz  
von guter Waschechtheit und vorzüglichem Durchfärbevermögen. Da sie auch neutral  
auf Wolle zieht, wird sie in der Halb- und Kleiderfärberei gebraucht. Baumwolle  
und Seide werden etwas angefärbt. Auch für Leder, Papier und Tinte. Mit Hydro-  
sulfit weiß ätzbar. Die Marke 6G extra konz. entspricht Agalmaschwarz 10B  
(s. d.), während BN extra, 4BC konz., TN, TT extra konz., S den vorigen ähnlich  
sind. Die S-Marke läßt Baumwoll-effekte besonders rein weiß.

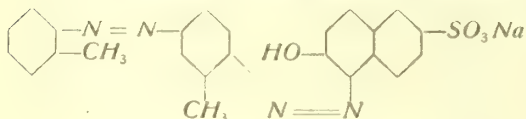
**Acidoltuchrot B**, beizenziehender Disazofarbstoff aus Amidoozotoluol und



R-Säure. Dunkelbraunes Pulver, liefert nach  
allen drei Chromierungsverfahren gefärbt  
ein Kirschrot auf loser Wolle und Woll-  
stück, nach dem Chromatverfahren etwas  
schwächer, auf Chromsud etwas stumpfer als  
nach dem Nachchromierungsverfahren.

Baumwoll-effekte werden angefärbt, Seide bleibt heller. Mit Hydrosulfid ätzbar.

Die Marke G wird aus o-Amidoazotoluol und Schäffersalz nach *D. R. P.* 16482



[1879], (*Friedländer 1*, 443) hergestellt. Rot-  
braunes Pulver, in Wasser schwer löslich,  
färbt gechromte Wolle dunkelrot, sehr licht-  
echt, aber schlecht egalisierend.

**Acidolviolett**, saurer Triphenylmethanfarbstoff.

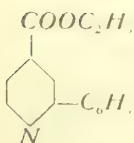
*Ristenpart.*

**Acidolpepsin** (*Agfa*). Nach *D. R. P.* 172862 hergestellte haltbare Mischung von  
Acidol mit Pepsin (wässrige Pepsinsalzsäurelösungen zersetzen sich bald). Im Handel  
als Acidolpepsinpastillen I (stark sauer) und II (schwach sauer) von folgender Zusammen-  
setzung:

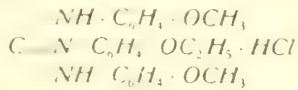
	I.	II
Acidol . . . . .	0,4	0,05
Pepsin . . . . .	0,1	0,2
Sacch. lact. . . . .		0,25

Anwendung: als Appetit und Verdauung anregendes Mittel; in Wasser gelöst zu nehmen.  
*Zernik.*

**Acitrin** (*Bayer*). Cinchoninsäureäthylester, der Äthylester des Atophans,  
dargestellt nach *D. R. P.* 261028, bildet ein gelblichweißes Krystallpulver  
von neutraler Reaktion, ohne Geruch und Geschmack; *Schmelzpt.* 61–62°  
Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.  
Durch Kochen mit Alkalien wird Acitrin verseift. Im Handel in Tabletten  
zu 0,5 g; Anwendung und Dosierung wie Atophan (s. d.) *Zernik*



**Acoïn** (*Heyden*) Unter dem Namen Acoïne, Alkyloxyphenylguanidine, wird eine Gruppe von anästhesierend wirkenden Stoffen zusammengefaßt. Das Acoïn schlechthin ist das Di-p-anisyl-p-phenetylguanidinchlorhydrat:



gewonnen nach *D. R. P.* 104361 durch Entschwefelung von Di-p-anisylthioharnstoff bei Gegenwart von p-Phenetidin. Farbloses Krystallpulver vom *Schmelzpt.* 176°, löslich in Wasser zu etwa 6%, leicht in Alkohol. Die wässerigen Lösungen werden schon durch das Alkali des Glases zersetzt! Empfohlen als Cocainersatz in 1/2 – 2% iger Lösung

**Acoïn-Öl**, *Solutio Acoini basici oleosa*, heißt die 1% ige sterile Lösung der freien Acoïnbase, einer zähen, klebrigen Masse, in gereinigtem Arachisöl. Anaestheticum in der Augenheilkunde. *Zernik.*

**Aconitin.** In den verschiedenen Aconitumarten finden sich Alkaloide vor, denen man Namen gegeben hat, die auf den ersten Blick zweifelhaft lassen, ob das Wort Aconitin ein Sammelbegriff ist oder ob man darunter ein bestimmtes Alkaloid versteht. Die Frage läßt sich am besten an Hand der neueren Arzneibücher beantworten. Nach dem Ergänzungsbuche des Deutschen Apothekervereins stellt das Aconitin farblose, tafelförmige, gegen 194° schmelzende, aus den Wurzelknollen von Aconitum napellus erhaltene Krystalle von brennendem, jedoch nicht bitterem Geschmacke dar. Ähnliche Definitionen geben auch die Arzneibücher der Vereinigten Staaten, Englands, Frankreichs und Italiens, die den Artikel führen. Das wesentliche aus dieser Definition ist die krystallinische Form, der Schmelzpt., die Herkunft und der Mangel des bitteren Geschmacks. Bei dieser Definition scheiden also für den praktischen Gebrauch Bezeichnungen wie Deutsches, Französisches und Englisches Aconitin, die man auch in neueren Werken ab und zu findet, aus. Als besondere Sorten führen die Preislisten ein Aconitin amorph. *Ph. Hung.* II und ein aus japanischer Aconitwurzel bereitetes amorphes und krystallisiertes Aconitin an, von denen das letztere um etwa 50% teurer als alle anderen ist. Zur Aufklärung über diese weiteren Bezeichnungen möge folgendes dienen.

Das Aconitin *Ph. Hung.* II ist ebenfalls aus den Wurzelknollen von Aconitum napellus bereitet und ein weißes oder gelblichweißes Pulver von sehr bitterem Geschmack, das in kochendem Wasser zu einer gelblichen harzartigen Masse zusammengeht und schon bei 80° erweicht. Diese Sorte ist als das Deutsche Aconitin, als das die *Ph. Hung.* II sie auch bezeichnet, zu betrachten. In ihr haben wir die Gesamtheit der basischen Bestandteile der Wurzelknollen und ihrer Zersetzungsprodukte, soweit diese in Äther löslich sind. Dem Deutschen Aconitin steht das Französische, von LIÉGOIS und HOTOT dargestellte nahe. — Das krystallisierte Aconitin aus japanischen Aconitknollen ist das Japaconitin der chemischen Literatur. Zu diesem dürfte das amorphe Aconitin aus den gleichen Knollen in demselben Verhältnisse stehen wie das Deutsche und Französische Aconitin aus Aconitum napellus zu dem krystallisierten der gleichen Pflanze. Ein amorphes Aconitin aus Aconitum ferox ist das Englische Aconitin, wie es später in den Verkehr kam, nachdem der erste Darsteller desselben, MORSON, ein krystallisiertes, aus Aconitum napellus dargestelltes Alkaloid Englisches Aconitin genannt hatte.

Die für die verschiedenen Aconitumarten charakteristischen Alkaloide haben, insoweit sie untersucht sind, das Gemeinschaftliche, daß sie hydrolytisch in einen

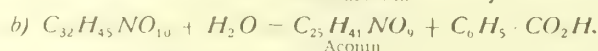
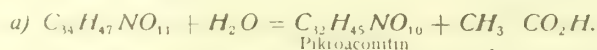
basischen und meist zwei saure Komponenten aufgespalten werden können. So entsteht aus

1. Aconitin  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  von Aconitum napellus Aconin  $C_{25}H_{41}NO_9$ , Essigsäure und Benzoesäure;
2. Japaconitin  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  von Aconitum Fisheri Japaconin  $C_{25}H_{41}NO_9$ , Essigsäure und Benzoesäure;
3. Indaconitin  $C_{34}H_{47}NO_{10}$  von Aconitum chasmanthum Pseudaconin  $C_{25}H_{39}NO_8$ , Essigsäure und Benzoesäure,
4. Pseudaconitin  $C_{36}H_{49}NO_{12}$  von Aconitum ferox Pseudaconin  $C_{25}H_{39}NO_8$ , Essigsäure und Veratrumsäure;
5. Bikhaconitin  $C_{36}H_{51}NO_{11}$  von Aconitum spicatum Bikhaconin  $C_{25}H_{41}NO_7$ , Essigsäure und Veratrumsäure;
6. Jesaconitin  $C_{40}H_{51}NO_{12}$  von Aconitum Fisheri Aconin  $C_{25}H_{41}NO_9$ , Anissäure und Benzoesäure.

Das Lycaconitin  $C_{36}H_{46}N_2O_{10}$  von Aconitum lycoctonum liefert dagegen neben Lycoctonin  $C_{25}H_{39}NO_7$ , nur Lycoctoninsäure.

Sehr wenig untersucht sind die Alkaloide Mycotonin von Aconitum lycotomum, Lappaconitin, Septentrionalin und Cynoctonin von Aconitum septentrionale sowie noch einige andere.

Von den Aconitumalkaloiden soll hier näher nur das Aconitin aus Aconitum napellus erwähnt werden. Es ist unentschieden, ob diesem die oben angegebene Formel  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  oder die Formel  $C_{34}H_{45}NO_{11}$  zukommt. Neben Aconitin enthalten die Knollen noch Pikroaconitin (Benzoylaconin  $C_{32}H_{45}NO_{10}$  s. u.), Aconin, vielleicht auch Pseudaconin und amorphe Basen. Die besprochene Hydrolyse verläuft in zwei Phasen



Die Aufspaltung erfolgt sehr leicht, ätzende Alkalien und höhere Temperatur sind von Einfluß. Das ist bei der Darstellung des Aconitins besonders zu berücksichtigen. Nach der *Ph. Belg.* III und *Helvet.* IV sollen die Aconitumknollen mindestens 0,8% Aconitin enthalten; *D. A. 5* macht dagegen im Gegensatz zu *D. A. 4* über den Gehalt keine Angaben, anscheinend weil aus dem Gehalt an basischen Bestandteilen auf die Wirksamkeit kein Rückschluß zu ziehen ist. Aber das gilt von sehr vielen Alkaloidbestimmungen, auf die *D. A. 5* einen Wert legt.

Die Darstellung geschieht nach der Regel der Darstellung der meisten Alkaloide, wobei auf die Empfindlichkeit der Base Rücksicht zu nehmen ist. Die gemahlene Knollen werden unter Zusatz von Soda mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Äther extrahiert, der ätherischen Lösung mit einer Säure das Aconitin entzogen, letzteres durch Soda wieder gefällt und weiter gereinigt. Das aus Methylalkohol krystallisierte oder aus seinen Salzen vorsichtig mit Ammoniak ausgeschiedene Aconitin schmilzt nach SCHMIDT bei 197–198°. Es ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen ist nach dem französischen Codex  $[\alpha]_D = +12''$  (2 g in 100 ccm abs. Alkohol bei 18°). Das Aconitin zeigt schwach alkalische Reaktion und gibt mit Säuren krystallisierte Salze, deren Lösungen linksdrehend sind und von denen einige arzneilich angewendet werden. In Wasser ist Aconitin schwer löslich (1:730), noch schwerer in Petroläther (1:2800), leichter in Äther, *spez. Gew.* 0,720 (1:40) und Alkohol (abs. 1:37). Der Geschmack ist scharf, anhaltend brennend.

aber nicht bitter (Pikroaconitin). In der mit Hilfe von Salzsäure bereiteten wässerigen Lösung rufen Jodlösung und Tanninlösung reichliche Fällungen hervor. In verdünnten Säuren soll sich Aconitin ohne Färbung auflösen. Diese Reaktionen mögen genügen, die Reinheit des kristallisierten Aconitins festzustellen.

Für das Aconitin fehlen charakteristische Reaktionen. Darum ist der chemische Nachweis ein sehr unsicherer und zur Feststellung, ob in Untersuchungsobjekten kleine Mengen Aconitin vorhanden sind, ist man auf das physiologische Experiment angewiesen. Schon 0,02 mg rufen auf der Zunge ein eigenartiges brennendes und prickelndes Gefühl hervor.

Zur Bestimmung des Aconitins in den Wurzelknollen und den aus ihnen dargestellten Präparaten, z. B. der Aconittinktur, verfährt man in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung. Die Bestimmung kann sowohl gewichts- wie maßanalytisch vorgenommen werden. Die von CALSAR und LORFIZ (deren Jahresbericht 1911) empfohlene KELLERSche Methode geht folgenden Weg:

13 g mittelfein gepulverte Aconitknollen werden in einer Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt mit 130 g Äther und 7 g (15%iger) Natronlauge eine halbe Stunde lang oft und kräftig durchgeschüttelt. Alsdann wird der in eine zweite, gleich große Arzneiflasche so gut wie möglich abgegossene Äther, behufs Reinigung, mit 1 g Wasser ausgeschüttelt. Nach völliger Klärung wird durch einen Wattebausch filtriert, und 100 g Ätherlösung (= 10 g Aconitpulver) werden nacheinander mit 30, 15 und 15 g verdünnter Salzsäure (1 + 99) in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten werden nach Zusatz von Natronlauge wieder nacheinander mit 25, 10 und 10 g Chloroform durchgeschüttelt und die durch ein kleines glattes Filter (das später mit etwas Chloroform nachgewaschen wird) gelaufenen Chloroformlösungen in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen verdunstet. Zur Beseitigung der letzten Chloroformanteile ist der Aconitrückstand noch dreimal mit je 5 ccm Äther aufzunehmen und wieder zur Trockne zu verdampfen. Die Menge des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rückstandes, mit 10 multipliziert, gibt den Prozentgehalt der Aconitknollen an. Selbstverständlich muß beim Filtrieren der Äther- und Chloroformlösung das Filter möglichst bedeckt gehalten werden. Die Natronlauge kann auch zweckmäßig durch Sodalösung oder Ammoniak ersetzt werden. — Zur maßanalytischen Bestimmung wird das gefundene Alkaloid mit einigen ccm Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von etwa 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure titriert. 1 ccm von dieser entspricht 0,0645 g Aconitin.

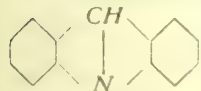
Will man diese Methode auf Aconittinktur anwenden, so dampft man in einem Kolben eine genau abgewogene Menge (etwa 60 g) auf dem Wasserbade ein, setzt 60 g Äther und 3,5 g Natronlauge hinzu, schüttelt während einer halben Stunde wiederholt und kräftig und behandelt dann 50 g der klaren Ätherlösung in der bei der Untersuchung der Wurzelknollen üblichen Weise.

Bestimmungsmethoden sind aufgenommen in *D. A. IV.*, *Ph. Jap.* III, *Ph. Belg.* III, *Ph. Helvet.* IV und *Ph. U. St. A.* VIII (mit Veränderung in Additions and Corrections, May 1907).

Das Aconitin wird arzneilich innerlich gegen Rheumatismus und Neuralgien sowie als temperaturherabsetzendes Mittel bei Pleuritis und Pneumonie, äußerlich in Salben ebenfalls gegen Neuralgien angewendet; als größte Einzelgabe gilt 0,0005 g, als größte Tagesgabe 0,0015 g. Es gehört zu den starken Giften.

**Literatur:** G. SCHULZE *A. Ph.* **244**, 136 [1906] und 165 [1906], G. SCHULZE und E. BIERLING *A. Ph.* **251**, 8 [1913]. Jos. Klein.

**Acridin** ist eine der aromatischen Reihe angehörende, feste Base von der Zusammensetzung  $C_{13}H_9N$  und wurde 1872 von GRAEBE und CARO im Rohanthracen des Steinkohlenteers entdeckt (*A.* **158**, 265 [1871]).



Es wird daraus gewonnen, indem man eine dem Siedepunkt nach geeignete, sehr höchsiedende, feste oder flüssige Fraktion, also z. B. Rohanthracen, mit verdünnter Schwefelsäure auszieht, das die Sulfate enthaltende rohe Säureharz wiederholt mit Wasser auskocht, aus den Sulfaten die freien Basen abscheidet und diese durch Destillieren und Umkrystallisieren oder durch Sublimieren weiter reinigt. Man kann auch den schwefelsauren Auszug mit Bichromat fällen und die chromsauren Salze durch Umkrystallisieren reinigen (GRAEBE und CARO, *A.* **158**, 265 [1871]).

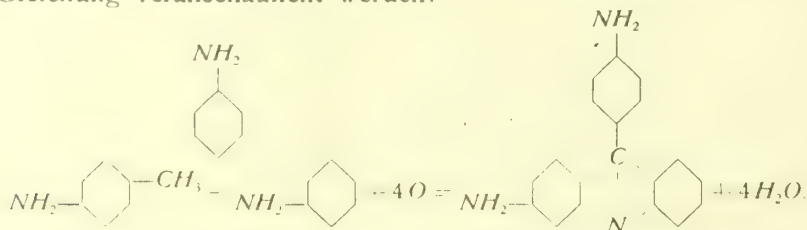
Es ist gelb gefärbt und kristallisiert in dicken, durchsichtigen Prismen, die leicht in ziemlicher Größe zu gewinnen sind. Sein *Schmelzp.* liegt bei 107°; es siedet unzersetzt über 360°, sublimiert schon bei 100° und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acridin löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Benzin. Es ist eine schwache Base, reagiert auf Lackmus alkalisch und bildet gelb gefärbte Salze. Von Salpetersäure wird es nitriert, ist aber sonst gegen Oxydationsmittel und gegen starke Säuren und Alkalien ziemlich beständig. Durch Natriumamalgam wird es in Dihydroacridin übergeführt, welches keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Hydroacridin kommt ebenso wie die Methyiacridine jedenfalls auch im Teere vor.

Acridin übt einen intensiven Reiz auf die Schleimhäute und die Epidermis aus (vgl. z. B. RUSSIG, *Ch. Ind.* 1902, 432 und LEWIN, *Ch. Ind.* 1906, 665), seine Darstellung ist daher mit gewissen Unannehmlichkeiten verknüpft, und auf seine Rechnung sind wohl auch die in Anthracenfabriken zuweilen aufgetretenen Erkrankungen zu setzen. Acridin wirkt stark baktericid (RAAB, *Ch. Ztrbl.* 1900, I, 491 und 1135). Es hat bis jetzt keine technische Verwendung gefunden. *Weger.*

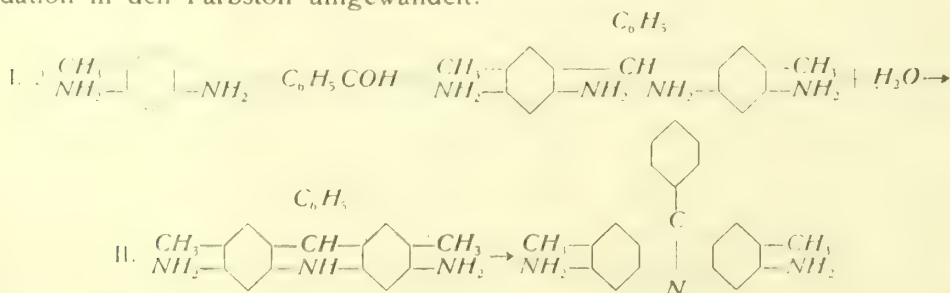
**Acridin-Farbstoffe.** Hierunter versteht man die Farbstoffe, die sich vom Acridin (s. d.) ableiten; jedoch werden diese Farbstoffe nicht aus dem Acridin des Steinkohlenteers selbst dargestellt, sondern durchweg synthetisch aufgebaut. Technisches Interesse haben nur Aminoacridine, u. zw. solche, bei denen die Aminogruppen in p-Stellung zum Acridinkohlenstoff sich befinden.

Von dem Acridin selbst leitet sich des weiteren das Phenylacridin ab, das die Muttersubstanz des ältesten Farbstoffes dieser Klasse, des von A. W. v. HOFMANN entdeckten Chrysanilins oder Phosphins<sup>1</sup>, ist. Es bildet sich als Nebenprodukt bei der Fuchsin schmelze und spielte während längerer Zeit als gelber basischer, für die Lederfärberei sehr geeigneter Farbstoff eine große Rolle. Durch die Untersuchungen von O. FISCHER sowie von KÖRNER wurde seine Konstitution als Diaminophenylacridin festgestellt. Seine Bildung in der Fuchsin schmelze kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Im Jahre 1887 hat dann RUDOLPH den ersten synthetischen Acridinfarbstoff, das Benzoflavin, dargestellt, das von ÖHLER in den Handel gebracht wurde.

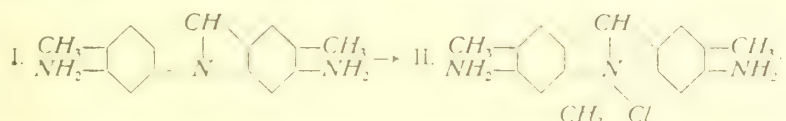
Es entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit m-Toluyldiamin und Abspaltung von Ammoniak aus dem gebildeten Diaminoditolyphenylmethan (I); das so gebildete Phenyldiaminoditolyhydroacridin (II) wird schließlich durch Oxydation in den Farbstoff umgewandelt:



<sup>1</sup> Es kommt auch unter dem Namen Canelle OF und Vitolingelb 5G in den Handel.

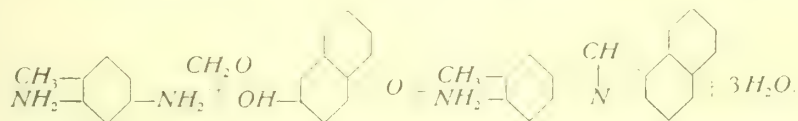
Nach der gleichen Synthese stellte BENDER im Jahre 1889 das entsprechende Acridinderivat unter Verwendung von Formaldehyd her, das von *Leonhardt* unter dem Namen Acridingelb in den Handel gebracht wird. Beide Produkte färben tannierte Baumwolle gelb und haben wegen ihrer geringen Löslichkeit kein großes Interesse. In neuester Zeit hat dann *Bayer* das ameisensaure Salz des Acridingelbs, das bedeutend leichter als das Chlorhydrat löslich ist, unter dem Namen Aurazin als Ersatz für Auramin auf den Markt gebracht. Der Farbstoff ist zwar weniger lichtecht aber gegen Hitze widerstandsfähiger als Auramin.

Die von RUDOLPH und BENDER aufgefundenene Acridinsynthese wurde später verallgemeinert und an Stelle von Toluylendiamin *m*-Aminodimethylanilin mit Aldehyden verwendet, wobei orange färbende Produkte erhalten wurden. Während diese unter dem Namen Acridinorange im Handel befindlichen als Tetramethyldiaminoacridinderivate anzusprechen sind, hat *Ciba* alkylierte Acridine hergestellt, die durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Acridingelb gewonnen werden, unter dem Namen Patentphosphin (*Ciba*) D. R. P. 79703, Aurophosphine (*Agfa*) oder Brillantphosphine (*Leonhardt*) im Handel sind und als vollwertige Ersatzmittel des relativ teuren Phosphins hauptsächlich in der Lederfärberei benutzt werden. Nach den Untersuchungen von F. ULLMANN (*B.* 34, 4308 [1901]) haben die Alkylierungsmittel der Hauptsache nach auf die Aminogruppen des Acridingelbs eingewirkt und diese alkyliert. In ganz untergeordnetem Maßstabe sind in einigen Marken Verbindungen enthalten, welche die Alkylgruppe am Acridinstickstoff tragen und wahre Acridiniumverbindungen sind. Diese entstehen, wie F. ULLMANN (*B.* 33, 2470 [1900]; 34, 4307 [1901]) gezeigt hat, bei der Einwirkung von Dimethylsulfat oder Toluolsulfosäuremethylester auf die Acridingelbbase (I), so daß ihnen in Form ihres Chlorids die Formel II zukommt:

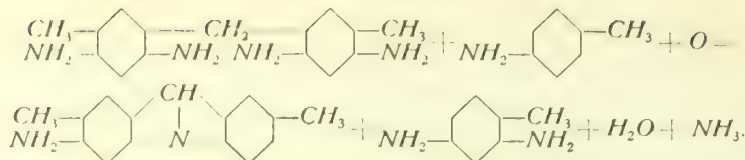


Diese Farbstoffe färben fast genau wie das Ausgangsmaterial, sind aber Salze starker Basen, die zum Unterschied von Acridinfarbstoffen nicht durch Ammoniak gefällt werden. Das Chlormethylat des 3,6-Diaminoacridins besitzt übrigens auch eine ausgesprochene trypanocide Kraft (L. BENDA, *B.* 45, 1790 [1912]).

Aber nicht nur die Diaminoacridine besitzen Farbstoffcharakter, sondern auch die Monaminoderivate. Wie F. ULLMANN gezeigt hat (*B.* 33, 2570 [1900]; 34, 4317 [1901]; 35, 316, 326 [1902]), entstehen diese Verbindungen sehr leicht durch Wechselwirkung zwischen Aldehyden, *m*-Diaminen und  $\beta$ -Naphthol. So bildet sich z. B. das Amino-methyl-naphthacridin durch Einwirkung von Formaldehyd auf *m*-Toluylendiamin und Verschmelzen des Kondensationsproduktes mit  $\beta$ -Naphthol, wobei die zuerst gebildete Leukoverbindung entweder während der Schmelze oder nachher durch geeignete Oxydationsmittel in den Farbstoff übergeführt wird:



An die Stelle von  $\beta$ -Naphthol können auch aromatische Amine mit besetzter *p*-Stellung treten. So bildet sich z. B. das Amino-ditolyl-acridin durch Verschmelzen von Tetra-amino-ditolylmethan mit salzsaurem *p*-Toluidin:



Diese Monaminoderivate färben zum Unterschied von den gelben Diamino-acridinen tannierte Baumwolle in orangefarbenen Tönen an, sind aber farbschwächer als z. B. Acridingelb. Sie kamen nicht in den Handel, da zudem bei ihrer Herstellung Vergiftungserscheinungen (Auftreten von bösartigen Ekzemen) beobachtet wurden. Von den sonstigen Acridinfarbstoffen ist ferner noch das Rheonin (s. d.) der BASF zu erwähnen, das ein Triaminophenyl-acridinderivat darstellt und in der Lederfärberei Verwendung findet.

F. Ullmann.

**Acridinbraun** (Leonhardt), basischer Acridinfarbstoff, der tannierte Baumwolle im Alaun- (3–5 %) oder essigsauren Bade ziemlich waschecht färbt.

**Acridingelb** G, R, T (Leonhardt) ist das Chlorhydrat des Diaminodimethyl-acridins.

Die Darstellung erfolgt nach D. R. P. 52324 und verläuft in zwei Stufen (Friedländer 2, 109):

1. 3 kg Formaldehyd werden mit 26 kg m-Toluyldiamin und 10 kg Schwefelsäure in etwa 400 l Wasser zusammengebracht. Es scheiden sich etwa 35 kg Tetra-amino-ditolylmethan in glänzenden Nadeln ab. 2. Diese 35 kg werden mit 90 kg konz. Salzsäure und 270 kg Wasser im Autoklaven mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Ammoniak wird abgespalten und es entsteht das Diamino-dimethyl-hydroacridin, das mit Eisenchlorid zum Farbstoff oxydiert wird (F. ULLMANN, B. 33, 915 [1900]; 34, 4308 [1901]).

Der Farbstoff ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol löst und auf tannierter Baumwolle sowie auf Seide ein grünliches Gelb färbt. Seine Hauptverwendung ist im Buntätzdruck mit Hydrosulfit oder Zinnsalz. Er selbst läßt sich mit Chlorat weiß ätzen.

**Acridingoldgelb** (Leonhardt) ist dem vorigen verwandt und färbt nur etwas röter.

**Acridinorange** NO (Leonhardt) ist das Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethyl-diamino-acridins.

Es wird dargestellt durch Kondensation von Formaldehyd mit m-Amino-dimethylanilin, ganz ähnlich wie Acridingelb aus Formaldehyd und m-Toluyldiamin (D. R. P. 59179, Friedländer 3, 290). Man erhält ein orangefarbiges Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz löst. Es wird für tannierte Baumwolle und Seide verwendet und bietet durch seine verhältnismäßig gute Seifenechtheit einen Ersatz für die allen Acridinfarbstoffen gemeinsame Licht-unechtheit.

**Acridinorange R extra** (Leonhardt) ist das Chlorhydrat des Tetramethyl-diaminophenylacridins.

Es wird dargestellt durch Kondensation von Benzaldehyd mit m-Amino-dimethylanilin (D. R. P. 68908, Friedländer 3, 293). Man erhält ein orangefarbiges Pulver, in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich. Verwendung wie das vorige.

**Acridinrot** B, BB, 3B (Leonhardt) ist ein basischer Pyroninfarbstoff.

Er wird dargestellt durch Oxydation von Pyronin G mit Kaliumpermanganat (D. R. P. 65282, Friedländer 3, 176). Das so erhaltene braune

Pulver ist in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löslich, die aber zum Unterschied von Pyronin G mehr ins Gelbe sticht. Auf tannierte Baumwolle gefärbt und gedruckt, sind die Färbungen wenig lichtecht, dafür aber ziemlich seifenecht und mit Chlorat ätzbar.

**Acridinscharlach** R, 2R, 3R (*Leonhardt*) sind Mischungen von Acridinorange NO mit Pyronin.

*Ristenpart.*

**Acrolein**, Acrylaldehyd,  $CH_2:CH \cdot CHO$ , ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von unerträglichem, die Schleimhäute stark angreifendem Geruch, löslich in 2–3 T. Wasser. *Kp* 52,4°. Es polymerisiert sich leicht. Seine Lösung wird durch Zusatz geringer Mengen schwefeliger Säure oder ihrer Salze haltbar gemacht (*Kalle, D. R. P.* 109053). Es reizt und entzündet Haut und Schleimhäute und ist schon in geringsten Mengen stark giftig (*N. Iwanow, Arch. Hyg.* 74, 307 [1911]).

Es entsteht aus Glycerin durch Wasserentziehung. Darstellung: *A. Wohl* und *C. Neuberg, B.* 32, 1352 [1899]; *G. Lockemann* und *O. Lifsche, J. pr. Ch.* [2] 71, 474 [1905]. Ein Gemisch, von  $\frac{1}{2}$  kg Rohglycerin und  $\frac{1}{3}$  kg kristallisierter Borsäure wird in einer dünnwandigen eisernen Retorte offen erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht und die Masse sich zu schwarzen beginnt. Dann schließt man das Gefäß und destilliert ab. Die Operation ist in etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden vollendet und liefert 154 g Acrolein (50,5% d. Th.). Darstellung mit Phosphorsäure: *G. Fr. Bergh, J. pr. Ch.* [2], 79, 351 [1909], mit Kaliumbisulfat: *J.-B. Senderens, C. r.* 151, 530 [1910].

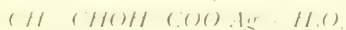
Acrolein kann zur Gewinnung kolloidaler Metalle dienen (*N. Castoro, Z. anorg. Ch.* 41, 126 [1904]; *G.* 37, 1, 391 [1907]; *Z. Ch. Ind. Koll.* 6, 283 [1910]). Es ist besonders mit Formaldehyd zusammen ein starkes Desinfektionsmittel (*Kalle, D. R. P.* 116974). Es bildet Verbindungen mit Stärke, Gummiarten, Dextrin und Proteinstoffen (*Kalle, D. R. P.* 129884 und 131399).

*G. Cohn.*

**Actinophor** (*Dr. O. Knöpfler, Plötzensee*), ist ein 1912 zur Röntgen-diagnostik empfohlenes Gemisch aus 3 T. reinem Cerdioxyd und 1 T. reinem Thor-dioxyd.

*Zernik.*

**Actol** (*Heyden*), Argentum lacticum, Silberlactat,



erhalten durch Erwärmen von Silbercarbonat mit Milchsäure. Geruch- und geschmackloses weißes Pulver, löslich in 15 T. Wasser und eiweißhaltigen Flüssigkeiten. Antisepticum; die wässrige Lösung 1:500–1:300 entspricht einer 1‰igen Sublimatlösung an Desinfektionskraft.

*Zernik.*

**Acylieren**, hierunter wird ganz allgemein der Ersatz von Hydroxyl- und Aminowasserstoff durch organische Säurereste verstanden. Acylieren ist also der Sammelbegriff für alle diejenigen Operationen, bei denen der Rest der Ameisensäure, der Essigsäure, der Benzoesäure und ihrer Derivate sowie der Arylsulfo-säuren eingeführt wird.

**1. Formylieren.** Zum Formylieren organischer Verbindungen wird ausschließlich Ameisensäure benutzt. Da sie jetzt zu verhältnismäßig billigem Preis im Handel ist, zudem auf z. B. aromatische Amine bedeutend leichter einwirkt als die Essigsäure, so hat sie diese bei verschiedenen Operationen verdrängt. So gelingt es z. B., Anilin durch Erhitzen mit 50% iger Ameisensäure leicht in Formanilid umzuwandeln,  $C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NH \cdot COH$ , das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von p-Nitroanilin dienen kann.

Während zur Herstellung von Acetylcellulose Essigsäureanhydrid benötigt wird, lassen sich, wie von *der. A.-G. J. P. Bemberg* in den *D. R. P.* 189836 und 189837 gezeigt wurde, die Ameisensäureester der Cellulose sehr leicht schon durch Behandlung der Cellulose mit Ameisensäure unter Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure als Katalysator herstellen.

**2. Acetylieren.** Für die Einführung des Acetyl- oder Essigsäurerestes kommen in der Technik Essigsäure, Essigsäureanhydrid und ev. Acetylchlorid in Betracht. Thioessigsäure wird nicht benutzt.

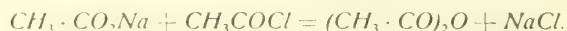
Die Acetylierung von Alkoholhydroxylgruppen gelingt hie und da durch Behandeln des betreffenden Alkohols mit Eisessig. So bildet sich z. B. das Acetin (s. d.) durch längeres Kochen von Glycerin mit Eisessig. In einigen Fällen ist der Zusatz von Katalysatoren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, notwendig, so z. B. bei der Herstellung von Essigsäureäthylester.

An Stelle der Säuren wurde von P. SABATIER (*C. r.* 152, 1044 [1911]) auch Titan- und Thoroxyd, von HAUSER Berylliumoxyd (*Ch. Ztg.* 37, 146 [1913]) vorgeschlagen, jedoch werden die Verfahren nicht technisch ausgeführt.

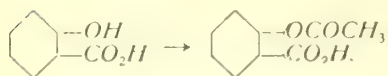
Unter Verwendung von Essigsäureanhydrid dagegen verläuft die Acetylierung ohne Katalysator, jedoch ist das Verfahren technisch meistens unrationell.

Für komplizierte hydroxylhaltige Verbindungen, die in Eisessig zudem nicht löslich sind, wie z. B. die Cellulose, dient ausschließlich Essigsäureanhydrid zur Acetylierung. Diese gelingt besonders glatt unter Verwendung von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Salzsäure etc. (s. Acetylcellulose).

Säurehydroxylgruppen lassen sich sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid acetylieren. In letzterem Falle werden die Säuren in Form ihrer trockenen Natriumsalze verwendet (s. auch Essigsäureanhydrid):



Phenolhydroxyle können durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Geringe Mengen von Pyridin und Schwefelsäure wirken auch hier außerordentlich beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit (*Ch. Ztrbl.* 1909 II 515). So wird z. B. Acetylsalicylsäure (s. d.) unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator technisch hergestellt:

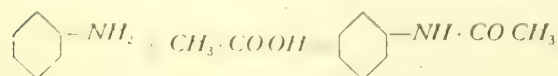


Eine sehr hübsche Methode zur Einführung von Acetylresten in Phenolhydroxyle rührt von A. EINHORN her (*D. R. P.* 105346, sowie *A.* 301, 7 [1898]). Sie beruht darauf, daß man das Phenol und die betreffende Säure in Pyridin löst und Phosphoroxychlorid hinzugibt. Hierauf bildet sich wohl in erster Linie das entsprechende Säurechlorid, das dann unter dem Einfluß des Pyridins mit dem Phenol reagiert. So entsteht z. B. aus Guajacol und Monochloressigsäure Chloracetylguajacol, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Guajasanol dient:



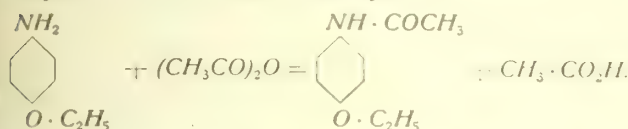
Man kann übrigens ganz allgemein Alkohole und Phenole in Pyridinlösung acylieren unter Verwendung der betreffenden Säurechloride (*A. EINHORN, A.* 301, 95 [1898]).

Aminogruppen können sowohl mit Essigsäure, als auch mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Hierbei ist das folgende zu beachten: Die Umsetzung von Anilin z. B. mit Essigsäure verläuft relativ langsam und gelingt nur durch 8–10stündiges Kochen der beiden Komponenten. Für jedes gebildete Mol. Acetanilid entsteht 1 Mol. Wasser. Dieses verdünnt schließlich den Eisessig derart, daß die Reaktion nicht zu Ende geht, indem ein Gleichgewichtszustand eintritt, und man hat deswegen dafür zu sorgen, daß das gebildete Wasser entfernt wird (vgl. Acetanilid):



Arbeitet man dagegen unter Druck bei höherer Temperatur, wie dies im *D. R. P.* 98070 von MATTHESON empfohlen ist, so kann man verdünnte 50% ige Essigsäure verwenden, jedoch hat sich dieses Verfahren nicht eingebürgert.

Außerordentlich glatt verläuft die Acetylierung von primären und sekundären Aminen mit Essigsäureanhydrid. Es genügt hier meistens ein Vermischen der Komponenten eventuell unter Verwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel, um die Acetylierung zu bewirken. So entsteht z. B. Phenacetin aus p-Aminophenol äthyläther und Essigsäureanhydrid:

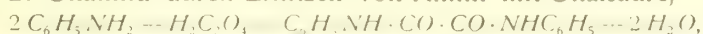


Handelt es sich um negativ substituierte Amine von geringem basischen Charakter, so muß das entsprechende Amin mit einem

Überschuß von Essigsäureanhydrid während längerer Zeit erhitzt werden. Außerordentlich beschleunigend auf den Verlauf der Reaktion wirkt auch hier ein geringer Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure. So läßt sich z. B. das 1-Acetylaminanthrachinon sehr leicht herstellen. Jedoch entstehen bei dieser Methode auch sehr oft Diacetylderivate (*Ch. Ztrbl.* 1909 II 1219).

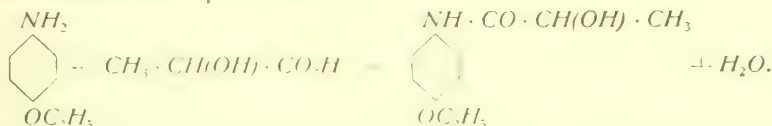
Ganz allgemein verwendet man zur Acetylierung beständiger primärer aromatischer Basen, wie Anilin, Naphthylamin, aus Preisrücksichten Eisessig, während Essigsäureanhydrid für die Acetylierung von Aminen dient, die entweder schwer oder gar nicht von Eisessig angegriffen werden und sich bei etwaigem langen Erhitzen zersetzen würden.

**3. Einführung des Oxalsäurerestes.** In einigen wenigen Fällen wird an Stelle der Acetylgruppe der Rest der Oxalsäure in aromatische Amine eingeführt. So entsteht z. B. Oxanilid durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure,

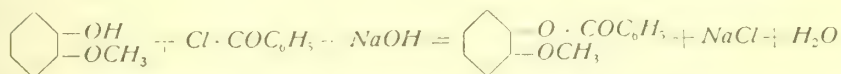


jedoch haben derartige Verbindungen keine große Verwendung als Ausgangsmaterial gefunden.

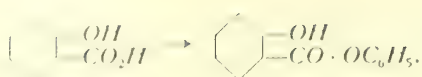
**4. Einführung des Milchsäurerestes.** Der Milchsäurerest läßt sich in aromatische Amine in ähnlicher Weise wie der Oxalsäurerest einführen. So entsteht z. B. das Lactylderivat des p-Phenetidins (Lactophenin) nach den Angaben des *D. R. P.* 70250 der Chemischen Fabrik vorm. GOLDENBERG, GEROMONT & CO. durch Erhitzen von milchsaurem p-Phenetidin:



**5. Einführung des Benzoylrestes.** Benzoylieren. Der Benzoylrest  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  kann auf die gleiche Weise in die Aminogruppen und in Hydroxylgruppen eingeführt werden wie der Acetylrest. Man verwendet hierzu hauptsächlich Benzoesäure und Benzoylchlorid, während das Benzoessäureanhydrid in der Technik kaum benutzt wird. So läßt sich z. B. das Benzoylguajacol (Benzosol) nach dem *D. R. P.* 55280 von *M. L. B.* leicht derart herstellen, daß man Benzoylchlorid auf Guajacol bei Gegenwart von Alkali einwirken läßt (Reaktion von SCHOTTENBAUMANN):



Um das immerhin unangenehme Arbeiten mit Benzoylchlorid zu umgehen, kann man das Säurechlorid während der Reaktion selbst aus der Säure und Phosphorchloriden herstellen. Diese von *M. von NENCKI* aufgefundene und im *D. R. P.* 38973 niedergelegte Reaktion dient z. B. zur Herstellung des Salols. Zu diesem Zwecke werden Salicylsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid auf 120–130° erhitzt:



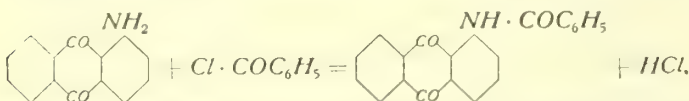
Jedoch verlaufen derartige Umsetzungen nie so glatt wie bei Verwendung von salzsäurebindenden Mitteln.

Will man rein aromatische Amine benzoylieren, so kann man, wenn die Amine stark basisch und beständig sind und ein längeres Erhitzen auf hohe Temperatur vertragen, hierzu Benzoesäure benutzen. So läßt sich z. B. Benzanilin durch Erhitzen von Anilin und Benzoesäure auf 180–200° sehr leicht herstellen:



Würde man Benzoylchlorid hierfür anwenden, so wäre dafür Sorge zu tragen, daß die frei werdende Salzsäure entweder durch ein zweites Molekül Anilin oder durch Zusatz von Kaliumbenzoat gebunden wird.

Handelt es sich dagegen um die Benzoylierung von schwach basischen Aminen, deren salzsaure Salze bei höherer Temperatur sich in die Base und Salzsäure zersetzen, so ist Benzoylchlorid ein ganz vorzügliches Mittel zur Einführung des Benzoesäurerestes. Nach dieser Methode läßt sich z. B. Benzoyl-1-Aminoanthrachinon durch Erhitzen von 1-Aminoanthrachinon mit Benzoylchlorid bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie Toluol oder Nitrobenzol in vorzüglicher Ausbeute erhalten:



Nach dieser Methode werden eine große Anzahl von Algoldfarbstoffen von

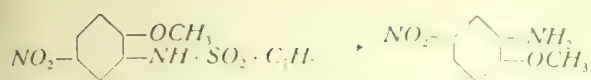
Bayer hergestellt. An Stelle von Benzoylchlorid können andere der aromatischen Reihe angehörige Säurechloride zur Einführung von Acylresten benutzt werden. Es ist übrigens nicht notwendig, die Säurechloride vorher in reinem Zustande zu isolieren, sondern man kann auch sehr gut derart verfahren, daß man die Säure in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Toluol z. B. durch Hinzugabe von Phosphor-pentachlorid oder Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid verwandelt, das Aminoanthrachinon hinzufügt und bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt. Dieses Verfahren dürfte immer da mit Vorteil angewendet werden, wo die Darstellung des betreffenden reinen Säurechlorids mit Schwierigkeit verbunden ist, wie z. B. bei der Salicylsäure.

Es ist selbstverständlich, daß die zuletzt beschriebenen Reaktionen auch unter Verwendung von Säureanhydriden vorgenommen werden können, jedoch sind diese meist mit Ausnahme von Benzoesäureanhydrid nicht sehr gut zugänglich und bieten auch meistens keinerlei Vorteile vor den Säurechloriden.

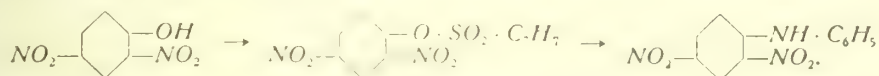
**6. Einführung von Arylsulfosäureresten.** In neuester Zeit wird an Stelle des Formyl-, Acetyl- und insbesondere des Benzoylrestes der Rest von Arylsulfosäure namentlich in aromatische Aminoverbindungen an Stelle von labilen Wasserstoffatomen eingeführt. Als Arylsulfosäurechlorid wird fast ausschließlich das jetzt sehr billige p-Toluolsulfosäurechlorid benutzt, das bei der Saccharinfabrikation in großen Mengen abfällt. Die Umsetzung mit o-Anisidin z. B. erfolgt derart, daß man die Base mit der berechneten Menge p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Wasser verrührt und die frei werdende Salzsäure durch Zusatz von Soda oder besser von pulverisierter Kreide neutralisiert. Die so hergestellte Toluolsulfoverbindung läßt sich z. B. in vorzüglicher Weise als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitroderivaten benutzen:



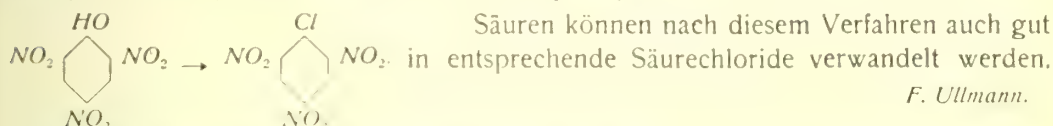
Nach dem D. R. P. 157859 der Agfa kann man dieses Derivat mit sehr verdünnter Salpetersäure nitrieren, wobei hauptsächlich die



entsprechende p-Verbindung entsteht, die sich durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser sehr leicht in das Nitroanisidin überführen läßt. Bei diesem Verfahren wird zwar die Toluolsulfosäure verloren gegeben, aber es hat doch vor derjenigen Methode, bei der das entsprechende Acetylprodukt als Ausgangsmaterial benutzt wird, derartige Vorzüge, daß gegenwärtig diese Verbindung wohl am vorteilhaftesten nach dieser Methode hergestellt werden dürfte. Das Toluolsulfochlorid läßt sich übrigens auch sehr leicht mit hydroxylhaltigen Substanzen in Reaktion bringen. So entsteht z. B. aus 2,4-Dinitrophenol und Toluolsulfochlorid der Toluolsulfester des Dinitrophenols, wobei zum Binden der Salzsäure zweckmäßig Soda hinzugefügt wird:



Diese Ester setzen sich sehr gut mit Aminen um, und es ist dadurch ein einfacher Weg geschaffen, um nitrierte Phenole in die entsprechenden Aminoverbindungen zu verwandeln. Läßt man aber diese Reaktion bei Gegenwart von Diäthylanilin vor sich gehen, so entstehen unter Verwendung von negativ substituierten Phenolen die entsprechenden Chlorderivate. Aus Pikrinsäure entsteht z. B. Pikrylchlorid (F. ULLMANN, *B.* **41**, 1870 [1908]).



**Adalin** (Bayer), Bromdiäthylacetylharnstoff, wird dargestellt nach *D. R. P.* 225710 durch Einwirkung von Bromdiäthylacetylchlorid auf Harnstoff oder durch Anlagerung von Wasser an Bromdiäthylacetylamid, durch Behandeln von Bromdiäthylacetylurethan mit Ammoniak, durch Entschwefeln von Bromdiäthylacetylthioharnstoff oder durch Behandeln von Diäthylacetylharnstoff mit Brom oder bromabsplattendenden Mitteln; vgl. auch *D. R. P.* 240353, 240906, 253159, 262048. Farblose, fast geschmacklose Krystalle vom *Schmelzp.* 115–116°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol. Beim Erwärmen mit Alkali spalten sich Bromwasserstoff und Blausäure ab unter gleichzeitiger Bildung von Äthylcrotonylharnstoff und α-Diäthylhydantoin. Adalin, 1910 in den Arzneischatz eingeführt, ist ein vorzügliches Sedativum mit leicht hypnotischer Wirkung, dabei absolut harmlos; Dosis 0,5–1 g, am besten mit warmem Wasser. Zernik.

**Adamon** (Bayer), Dibromzimtsäurebornylester,



wird dargestellt nach *D. R. P.* 252158 durch Veresterung von Borneol mit Dibromzimtsäure, bzw. durch Einwirkung dieser Säure auf Campher; vgl. *D. R. P.* 254666. Weißes, fast geruch- und geschmackloses Krystallpulver vom *Schmelzp.* 73°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform. Enthält je rund 35% Brom und Borneol. Empfohlen als Sedativum in Dosen von täglich 3–5mal 0,5 g. Zernik.

**Adhäsionsfette.** Um bei Transmissionen das Abgleiten der Treibriemen von den Wellen oder Riemenscheiben selbst bei Lockerung der gedehnten Riemen zu verhindern, werden auf ihrer Innenseite sog. Adhäsionsfette aufgetragen.

Vielfach benutzt man hierzu Fettmischungen, wie sie durch Zusammenschmelzen von Harz, Talg, Wachs, Wollfett und Ricinusöl bei gelinder Wärme gewonnen werden. Nach dem *D. R. P.* 131316 von HOFSCHÜTZE erhält man z. B. durch Behandlung von Harz, Ölsäure, Ricinusöl und Vaselineöl in der Wärme ein stets flüssig bleibendes Adhäsionsfett für Treibriemen.

Während früher häufig zur Vermehrung der Reibung nur Kolophonienpulver zwischen Riemen und Scheibe gestreut wurde, wird dies jetzt vermieden, da es das Leder spröde und brüchig macht. Bei der Zusammensetzung von Adhäsionsfetten muß natürlich überhaupt die Verwendung aller derjenigen Stoffe vermieden werden, die auf Leder, Hanf u. dgl. einen schädlichen Einfluß ausüben; es soll also besonders auf Abwesenheit von freien Mineralsäuren, freiem Alkali und Teer gesehen werden. Besonders geeignet ist das neutrale Wollfett, das sich mit anderen Ölen und Fetten durch einfaches Zusammenschmelzen vereinigt und gleichzeitig eine konservierende Wirkung auf das Leder ausübt.

Außer diesen auf der Innenseite der Treibriemen aufzutragenden Adhäsionsfetten benutzt man noch zum Schutz der glatten Außenseite Riemenfette, um den schädlichen Einfluß der Luftfeuchtigkeit auszuschließen, und um die Biegsamkeit der Riemen zu erhalten. Hierfür sind in erster Linie, wie bei allen Lederwaren, Trane geeignet, die mit so viel festen Fetten, wie Talg, Wollfett, Wachs, versetzt werden, daß eine bequem auftragbare Schmiere entsteht.

**Literatur:** HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl. Berlin 1913  
KÜNKLER, Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897. *Georg Meyerheim.*

**Adilol** s. Photographie unter Entwickler.

**Adorin** (*Schering*) ist ein Paraform (s. d.) enthaltendes Fußstreichmittel.

*Zernik.*

**Adralgin** (Dr. E. BLOCH, Basel) soll Adrenalin und thymolsulfosaures Cocain enthalten. Im Handel als Adralgin dentale (mit 0,01 g Cocainverbindung und 0,051 mg Adrenalin im ccm) und als Adralgin chirurgicum (mit 0,015 g Cocainverbindung und 0,1 mg Adrenalin im ccm).

*Zernik.*

**Adrenalin, Adrenochrom, Adrin** s. Nebennierenpräparate. - *Zernik.*

**Adsorption.** Hierunter versteht man die Aufnahme von anderen Stoffen an der Oberfläche einer Substanz, z. B. von Wasserdampf an einer Glasfläche oder von Farbstoff auf einer Wollfaser. Dringt der adsorbierte Stoff durch Diffusion tiefer in die betreffende Substanz ein, so spricht man gewöhnlich von Absorption. Ganz scharf lassen sich beide Begriffe nicht trennen; am einfachsten dürfte es sein, die Adsorption als den zeitlich ersten Vorgang anzusehen, dem eine Absorption folgen kann. Ebenso schließen sich gerade in vielen technisch wichtigen Fällen, z. B. oft beim Färben oder Gerben, der Adsorption und Absorption chemische Umsetzungen zwischen dem aufgenommenen Stoffe und der aufnehmenden Substanz als dritter Vorgang an.

Der Natur der Sache nach ist das Adsorptionsvermögen einer Substanz um so höher, je größer ihre Oberfläche im Verhältnis zu ihrer Masse ist. Denkt man sich eine gegebene Substanzmenge in immer kleinere Kugeln zerteilt, so nimmt der Inhalt der einzelnen Kugel mit dem Kubus, ihre Oberfläche aber nur mit dem Quadrat des Durchmessers ab; demnach wird durch tausendfache Zerteilung auch die gesamte Oberfläche der gegebenen Substanzmenge tausendmal größer und entsprechend auch ihr Adsorptionsvermögen gesteigert. Daher können feine, lockere Pulver, die von zahllosen winzigen Poren durchsetzte Holzkohle und die ganze viel

umfassende Gruppe der „Kolloide“ große Mengen von anderen Stoffen durch Adsorption binden.

Von der Lösung eines Gases unterscheidet sich die Adsorption grundsätzlich dadurch, daß bei ihr das HENRYSche Gesetz gar nicht gilt. An seine Stelle tritt eine weniger einfache Gleichung von der Form

$$\frac{x}{m} = a \cdot p^b$$

worin  $x$  die von der Menge  $m$  der adsorbierenden Substanz insgesamt adsorbierte Gasmenge,  $p$  den Druck,  $a$  und  $b$  empirische Konstante bedeuten. Die Zahlenwerte von  $a$  und  $b$  sind je nach dem Adsorptionsmittel, dem adsorbierten Gase und der Temperatur verschieden. Z. B. fand CHAPPUIS für Meerschäum und Kohlendioxyd bei 0°  $a = 54,8$  und  $b = 0,184$ . In allen bisher untersuchten Fällen lag der Zahlenwert von  $b$  zwischen 0,7 und 0,1, war also stets kleiner als 1;  $a$  bewegt sich dagegen in sehr weiten Grenzen. Im allgemeinen wird ein Gas um so stärker adsorbiert, je leichter es zu verdichten ist, z. B. Kohlendioxyd stärker als Kohlenoxyd.

Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorptionsfähigkeit ab. Für Kohlendioxyd und poröse Kohle fand TRAVERS folgende Werte von  $a$  und  $b$ :

t	a	b
-78°	14,3	0,133
0°	2,96	0,333
35°	1,24	0,461
100°	0,32	0,518

Wie man sieht, nimmt der Adsorptionskoeffizient  $a$  rasch ab, während  $b$  ansteigt;  $b = 1$  würde das HENRYSche Gesetz erfüllen.

Aus einem Gemische mehrerer Gase werden alle Bestandteile adsorbiert; jedoch wird das für sich stärker adsorbierbare Gas auch aus dem Gemisch vorzugsweise aufgenommen. Durch fortgesetzte Behandlung mit einem andren Gase kann man ein adsorbiertes Gas allmählich durch das andere verdrängen.

Was die Geschwindigkeit der Adsorption anlangt, so wird der größte Teil des Gases sehr rasch aufgenommen, der Rest meist in einigen Stunden. Bei Gasgemischen dagegen stellt sich das Gleichgewicht nur langsam, oft erst nach Tagen ein.

Für die Adsorption aus Lösungen gilt ebenfalls die oben mitgeteilte Gleichungsform; nur tritt an Stelle des Gasdruckes die Konzentration  $c$ , welche der adsorbierte Stoff in der Lösung besitzt. Es gilt also für den Zusammenhang zwischen Konzentration und adsorbierter Menge die Gleichung:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^b$$

Das Verfahren bei den Messungen ist einfach: Man schüttelt eine gewogene Menge der adsorbierenden Substanz mit einem abgemessenen Volumen der Lösung von bekanntem Gehalt und bestimmt dann den Gehalt der Lösung von neuem. Auf diese Weise hat man die Adsorption von vielen organischen und anorganischen Substanzen, besonders von Farbstoffen, an Blutkohle, Tierkohle, Seide, Wolle, Baumwolle, Kieselgur u. s. w. gemessen. Die Temperatur hat meist nur kleinen Einfluß.

Auch bei den Lösungen ist  $b$  ein echter Bruch, dessen Zahlenwert in den untersuchten Fällen sich zwischen 0,11 und 0,52 bewegte. Die  $a$ -Werte sind sehr verschieden, aber die Reihenfolge, in welcher sich die Stoffe nach ihrer Adsorbierbarkeit anordnen, ist für viele adsorbierende Substanzen ungefähr dieselbe. Bezeichnet

man z. B. für verschiedene Farbstoffe die Adsorptionskoeffizienten an Kohle, Seide, Baumwolle und Wolle mit  $a_K$ ,  $a_S$ ,  $a_B$  und  $a_W$ , so ergibt sich nach FREUNDLICH folgendes.

Farbstoff	$a_K : a_W$	$a_K : a_S$	$a_K : a_B$
Krystallviolett . . . . .	8,2	21	156
Patentblau . . . . .	9,9	27	—
Neutuchsin . . . . .	—	23	155

Geht man von wässerigen Lösungen zu anderen Lösungsmitteln über, so ändert sich die Adsorption. Zum Beispiel wird von Blutkohle aus alkoholischer Lösung nur etwa halb so viel Pikrinsäure aufgenommen wie aus wässriger Lösung. Oft sind die Unterschiede noch viel größer.

Auch mit Lösungen stellen sich Adsorptionsgleichgewichte gewöhnlich rasch ein, und auch hier kann ein Stoff den anderen verdrängen. Die auswählende Adsorption äußert sich gegenüber Neutralsalzen öfter in der Weise, daß sie infolge der Adsorption in Base und Säure gespalten werden, also die überstehende Flüssigkeit, wenn die Base stärker gebunden wird, sauer reagiert.

Abgesehen von der hervorragenden praktischen Bedeutung, welche die Adsorption für die Färberei u. s. w. besitzt, spielt sie auch bei technischen Gasreaktionen eine sehr wichtige Rolle. Z. B. vollzieht sich die Schwefeltrioxydbildung bei dem „Kontaktverfahren“ fast ausschließlich an der Oberfläche der als „Katalysator“ wirkenden festen Substanz. Man kann sich vorstellen, daß hier die reagierenden Gase, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, durch die Adsorption stark konzentriert worden sind und deshalb sich viel rascher als im Gasraume miteinander vereinigen. Wahrscheinlich spielt aber der Katalysator dabei auch eine chemische Rolle, indem sich durch seine Vermittelung Zwischenkörper bilden, über die als Brücke die Umsetzung schneller schreitet. Von der festen Substanz diffundiert dann das Reaktionsprodukt  $SO_3$  langsam in den Gasraum, während neue Mengen von  $SO_2$  und  $O_2$  herzutreten. Im allgemeinen darf man sagen, daß ohne die Adsorption an feste Körper Gasreaktionen nur schwer oder gar nicht verlaufen; schon die Gefäßwände haben einen solchen wichtigen fördernden Einfluß

K. Arndt.

**Adurol** s. Photographie unter Entwickler.

**Aescochinin** (ENGELHARD, Frankfurt a. M.), Chininum aesculinicum neutrale, dargestellt nach D. R. P. 114845, wird als chemische Verbindung des Chinins mit Glykosiden aus der Roßkastanienrinde deklariert. Amorphes, gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver von bitterem Geschmack, leicht löslich in angesäuertem Wasser. Gehalt an Chinin 50 %. Wurde s. Z. als Expektorans bei Husten, Heiserkeit etc., auch als Nervinum bei Migräne, Influenza empfohlen; Dosis 0,1 g mehrmals täglich.

Zernik

**Aether** s. Äther.

**Affinitätskonstante.** Eine Säurelösung ist um so stärker sauer, je größer die Konzentration der durch elektrolytische Dissoziation abgespaltenen Wasserstoffionen ist. Das Massenwirkungsgesetz fordert nun für das Gleichgewicht zwischen den Kationen (Wasserstoffionen), den Anionen und dem ungespaltenen (neutralen) Anteil der Säure die Gleichung:

$$C_H \cdot C_A = k \cdot C_N,$$

worin  $C_H$ ,  $C_A$ ,  $C_N$  die betreffenden Konzentrationen (in Mol auf 1 l) und  $k$  eine Konstante bedeuten. Diese Gleichung gilt zwar erfahrungsgemäß nicht für starke Säuren; für schwache Säuren ist aber  $k$  ziemlich unabhängig von ihrer Konzentration

und bildet daher einen Zahlenausdruck für die Fähigkeit, Wasserstoffionen abzuspalten, d. h. für die Stärke der betreffenden Säure. Man bezeichnet deshalb diese Größe  $k$  als Affinitätskonstante. Ebenso bildet für Basen diese Dissoziationskonstante  $k$  ein Maß für ihre Fähigkeit, Hydroxylionen abzuspalten, und damit für ihre Stärke.

Die untenstehende Tabelle gibt für eine Reihe von Säuren und Basen den Zahlenwert der Affinitätskonstante  $k$ .

Affinitätskonstanten bei 25°.

Stoff	$k$	Stoff	$k$
Essigsäure . . . . .	$0,18 \cdot 10^{-4}$	Arsensäure . . . . .	$50 \cdot 10^{-4}$
Monochloressigsäure . . . . .	$15,5 \cdot 10^{-4}$	Borsäure . . . . .	$6,5 \cdot 10^{-10}$
Trichloressigsäure . . . . .	0,3	Kohlensäure (1. Stufe) <sup>1</sup> . . . . .	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Ameisensäure . . . . .	$2,14 \cdot 10^{-4}$	(2. Stufe) <sup>2</sup> . . . . .	$1,3 \cdot 10^{-11}$
Benzoessäure . . . . .	$0,7 \cdot 10^{-4}$	Phosphorsäure . . . . .	$9 \cdot 10^{-3}$
Salicylsäure . . . . .	$10,2 \cdot 10^{-4}$	Salpetrige Säure . . . . .	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Äpfelsäure . . . . .	$3,95 \cdot 10^{-4}$	Schwefelwasserstoff . . . . .	$5,7 \cdot 10^{-8}$
Milchsäure . . . . .	$1,38 \cdot 10^{-4}$		
Saccharose . . . . .	$1,85 \cdot 10^{-13}$	Ammoniak . . . . .	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Arsenige Säure . . . . .	$6 \cdot 10^{-10}$	Arsentrioxyd . . . . .	$1 \cdot 10^{-14}$

<sup>1</sup> Bei 18°

<sup>2</sup> Zweibasische Säuren spalten sich stufenweise; z. B. Kohlensäure zerfällt erst in das Anion  $\text{HCO}_3^-$  und das Kation  $\text{H}^+$ ; in der zweiten Stufe zerfällt das Anion  $\text{HCO}_3^-$  in  $\text{H}^+$  und das zweiwertige Anion  $\text{CO}_3^{2-}$ .

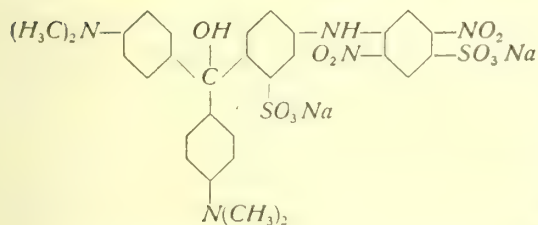
K. Arndt.

**Afridolseife** (Bayer). Afridol ist oxymercuri-o-toluylsaurer Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} \cdot \text{HgOH}$ , dargestellt nach D. R. P. 234913, indem man Oxymercuritoluylsäure mit Quecksilberoxyd oder oxymercuritoluylsaurer Quecksilber in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln erhitzt und die erhaltene freie Säure in das Natriumsalz überführt.

Afridolseife (hergestellt nach D. R. P. 216828 bzw. 233437) enthält 4 % Afridol; im Gegensatz zu den Sublimatseifen findet in der Afridolseife eine Umsetzung der Quecksilberverbindung mit der Seife zu unlöslichen und unwirksamen Verbindungen nicht statt, die desinfizierende  $\text{Hg}$ -Wirkung bleibt vielmehr erhalten. Afridolseife wird zur Behandlung von Hautkrankheiten, auch zur Händedesinfektion empfohlen.

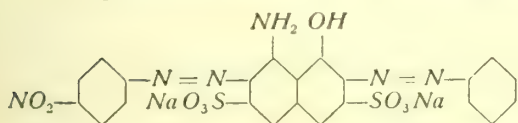
Zernik.

**Agalmagrün B** (BASF) ist ein saurer Triphenylmethanfarbstoff von der Formel



Er entsteht durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Dinitedrodiphenylamin-disulfosäure und darauf folgende Oxydation (D. R. P. 186989, Friedländer 9, 196). Man erhält so ein grünes Pulver, das auf Wolle ein sehr gut egalisiertes wasch- und walkechtes lebhaftes Grün färbt.

**Agalmaschwarz 10B** (BASF), saurer, primärer Disazofarbstoff. Nach dem



mit 13,8 kg diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt werden. Die rote Lösung wird durch

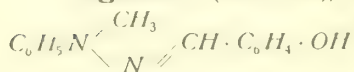
Soda schwach alkalisch gemacht und in die nunmehr blaue Lösung 9,3 kg diazotiertes Anilin einfließen gelassen.

Das erhaltene dunkelbraune Pulver färbt ein grünliches Schwarz auf Wolle, das licht-, wasch- und schwefelecht ist und gern mit Blauholz kombiniert wird.

*Ristenpart.*

**Agar-Agar** s. Drogen.

**Agathin** (*M. I. B.*), Salicylaldehydmethylphenylhydrazon. Darstellung nach *D. R. P.* 68176; farblose-Blättchen vom Schmelzp. 74°; s. Z. als Antirheumaticum empfohlen. Veraltet. *Zernik.*



**Agavefaser**, je nach der Herkunft auch Aloehanf, Bombay-Aloehanf, Domingohanf, Sisal, Tampiko, Campechehanf, Mexicanfibre und Mexican-gras genannt, wird aus den Blättern verschiedener Agaven gewonnen. Die Agaven L. gehören zur Gattung der Amaryllideen und sind in zahlreichen Arten in allen tropischen und subtropischen Gegenden verbreitet.

Je nach der Agaveart und dem Ursprungsort unterscheidet man die Pitafaser aus der *Agave americana* L., die Istlefaser oder Tampiko aus der *A. heteracantha* Zucc., beide in Mexiko und Texas einheimisch; den Sisalhanf aus *A. rigada* Mill., auch in Westindien und Deutschostafrika angebaut, weiter den Bombay-Aloehanf aus *A. vivipara* L., in Ostindien wild wachsend. In Westindien werden die Agaven zur Fasergewinnung auch unter dem Namen Kerrato angebaut.

Die dickfleischigen, stacheligen, 1–3 m langen, bis zu 20 cm breiten, graugrünen Blätter enthalten im Marke eine sehr widerstandsfähige Faser. Die Gewinnung erfolgt entweder in sehr primitiver Weise mit Hilfe eines hölzernen Schabmessers, besser mit Hilfe des Raspadors. Es ist dies eine breite, hölzerne Scheibe, die parallel mit der Achse Bronzemesser trägt und etwa 100 Umdrehungen in der Minute macht. Durch einen hölzernen Bremsklotz wird das zu bearbeitende Blatt angedrückt, wobei die fleischigen Teile entfernt werden. Bei Großkultur empfiehlt sich die Verwendung einer entsprechenden Maschine; sehr verbreitet ist die „Neue Corona“ von FR. KRUPP, Magdeburg-Buckau.

Die Ausbeute an Faser ist gering; sie bleibt in den Grenzen von 1–5 % vom Blattgewicht. Die Rückstände, die reich an Kohlehydraten sind, können durch Gärung auf Spiritus verarbeitet werden.

Die Agavefaser ist leicht, gelblichweiß und glänzend; sie ist härter und weniger biegsam als der Manilahanf, dagegen stärker und elastischer als der gewöhnliche Hanf. Die Faserlänge des Sisalhanfs beträgt 0,75–1,2 m; andere Faserarten sind kürzer: 0,30–0,75 m.

Die Hauptverwendung ist zur Herstellung von Tauen, Schnüren, Seilen u. s. w. Weitere Verwendungen findet die Agavefaser für Packtücher, Kaffeesäcke, Teppiche, zum Teil auch als Rohstoff für Polsterungen und für die Papierfabrikation, dann für Bürsten und teilweise für Hüte.

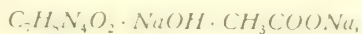
Das Hauptproduktionsland ist Mexiko (insbesondere Yucatan), welches gegen 100000 t mit einem Handelswert von etwa 50 Millionen Mark produziert. Die größte Menge geht nach den Vereinigten Staaten, wo die Verarbeitung auf Taue u. s. w. erfolgt.

**Literatur:** Les textiles végétaux, J. BEAUVÉRIE, GAUTHIER-VILLARS, Paris. 1913.

*E. Grandmougin.*

**Agobilin** (GEHE & CO. A.-G., Dresden) sind Tabletten, von denen jede 0,0889 g nach patentiertem Verfahren gewonnenes cholsaures Strontium, 0,032 g salicylsaures Strontium und 0,04 g Phenolphthaleindiäacetat enthält. Empfohlen 1913 gegen Gallensteinbeschwerden.

*Zernik*

**Agurin (Bayer), Theobrominnatrium-Natriumacetat,**

mit rund 60 % Theobromin. Weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver, hygroskopisch. Relativ reizloses Diureticum, das die Wirkungen der Komponenten vereinigt. Dosis 0,25–0,5 g. Seit 1901 im Arzneischatz. Zernik.

**Aichmetall**, auch Sterrometall genannt, ist eine Legierung aus 60,0–60,2 % Kupfer, 38,2–38,4 % Zink, 1,8–1,2 % Eisen und dient zur Herstellung von Schiffsbeschlägen und ähnlichen Zwecken (s. auch Muntzmetall). Oberhoffer.

**Airol** (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel), Wismutoxyjodidgallat, Bismutum oxyjodato-gallatum, Bismutum subgallicum oxyjodatum. Erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wismutsubgallat oder von Gallussäure auf Wismutoxyjodid (*D. R. P.* 80399 und 82593). Enthält ca. 20 % Jod. Geruch- und geschmackloses graugrünes Pulver, durch kaltes Wasser langsam, durch warmes rasch zersetzt in die Komponenten; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. 1895 als Jodoformersatz eingeführt. Zernik.

**Akkumulatoren** sind elektrische Sammler. Das Problem, elektrische Energie in galvanischen Elementen aufzuspeichern, um sie dann nach Belieben wieder zu entnehmen, stammt aus den Fünfzigerjahren des vergangenen Jahrhunderts.

SINSTEDEN beobachtete schon 1854, daß Bleiplatten, welche längere Zeit in verdünnter Schwefelsäure für die Wasserzersetzung gedient hatten, nach Unterbrechung des Primärstromes einen kräftigen, diesem entgegengesetzten Sekundärstrom zu liefern vermögen, der freilich nur kurze Zeit dauerte. Damit war die Erkenntnis gewonnen, daß Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure eine Kombination darstellen, die einem elektrischen Sammler zugrunde gelegt werden kann. Die Hauptschwierigkeit bestand jetzt darin, den Platten die nötige Kapazität zu geben. Man verdankt dem Franzosen GASTON PLANTÉ die ersten Erfolge in dieser Richtung. Indem er durch zwei Bleiplatten, die in verdünnte Schwefelsäure tauchten, den Strom abwechselnd in der einen, dann in der andern Richtung durchschickte, erzeugte er auf den Platten schließlich größere Mengen von porösem, festhaftendem Blei bzw. Bleisuperoxyd und erreichte damit die Aufspeicherung größerer Elektrizitätsmengen. Abgesehen von den Kosten war das Verfahren in dieser Art der Ausführung viel zu zeitraubend, um sich technisch zu bewähren. FAURE, SELLON und VOLCKMAR schlugen einen andern Weg ein. Nach vielen vergeblichen Versuchen kamen sie schließlich dazu, in ein Gitterwerk von massivem Blei die aktive Masse in Form einer Paste hineinzustreichen (Mennige und Schwefelsäure für die Anode, Bleiglätte oder Bleipulver für die Kathode) und erhärten zu lassen. Solche Platten ließen sich rasch zu bedeutender Kapazität mit Hilfe des Stromes formieren. Den Gebrüdern TUDOR gelang es dann, die Herstellung der Anoden durch eine Kombination der PLANTÉ-Formierung und der Formierung gepasteter Platten wesentlich zu verbessern.

In neuerer Zeit sind neben dem Bleiakkumulator etliche Sammler mit alkalischem Elektrolyten vorgeschlagen worden. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, aus dem Kupfer-Zink-Element einen lebensfähigen Sammler zu machen. Nach den WADDELENTZ-Patenten hergestellte Typen dienten eine Zeitlang zum Betrieb von Straßenbahnwagen. Die Zellen litten aber dauernd an bedenklichen inneren Störungen, die nicht beseitigt werden konnten, so daß sie als technische Akkumulatoren abgegeben werden mußten. Neben dem Bleisammler hat bis jetzt nur der alkalische Nickel-Eisensammler in der ihm von EDISON gegebenen Ausführung technische Bedeutung erlangt.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß ein galvanisches Element dann als technischer Akkumulator in Frage kommt, wenn es nachstehenden Bedingungen entspricht:

1. Es soll die zugeführte Energie möglichst vollständig wieder abgeben und durch eine, der abgegebenen möglichst gleiche, aber entgegengesetzte Strommenge wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden, d. h., die Kombination soll möglichst streng umkehrbar sein;

2. müssen die Elektroden sehr reaktionsfähig, trotzdem aber möglichst unlöslich im Elektrolyten sein, weil sich sonst eine zu hohe Selbstentladung einstellt;

3. ist möglichst geringer innerer Widerstand notwendig; damit sind alle Kombinationen mit Diaphragmen ausgeschlossen. Es haben sich denn auch alle Kombinationen vom Typus des DANIELL-Elements mit zwei Elektrolyten als Akkumulatoren nicht bewährt, trotzdem sie der Bedingung der Umkehrbarkeit vollkommen Genüge leisten;

4. die Klemmenspannung soll möglichst hoch liegen; das Baumaterial der Zelle muß billig sein.

### 1. Der Bleiakкумулятор.

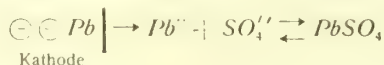
#### I. Theorie.

Der Bleiakкумулятор ist ein galvanisches Element, dessen positiver Pol aus einem Satz von porösen Bleisuperoxydplatten besteht. Den negativen Pol bildet ein ähnlich gebauter Satz aus Bleischwammplatten. Als Elektrolyt dient eine ca. 22–27% ige reine Schwefelsäure.<sup>1</sup> Der chemische Gegensatz, der zwischen Bleisuperoxyd und Blei besteht, die in Schwefelsäure tauchen, kann sich praktisch ohne Energieverlust durch Nebenreaktionen unter Erzeugung eines elektrischen Stromes ausgleichen, wenn man die beiden Pole leitend verbindet.

Die stromliefernden Vorgänge im Bleisammler.

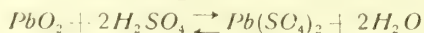
#### 1. Bei der Entladung.

a) An der Kathode: Blei, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, sendet positive Blei-Ionen in Lösung und erhält dadurch negative elektrische Ladung. Die Blei-Ionen reagieren aber unmittelbar mit der Schwefelsäure unter Bildung von Bleisulfat, das sich in den Poren und an der Oberfläche der Kathode festhaftend niederschlägt:

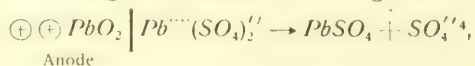


Mit der Bildung von 1 g-Mol. Bleisulfat ist die Erzeugung von 2 Faraday negativer Elektrizität verbunden.<sup>2</sup>

b) An der Anode: Bleisuperoxyd, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, tritt mit dieser alsbald in ein chemisches Gleichgewicht unter Bildung von Plumbisulfat<sup>3</sup> nach dem Schema:



Durch das Bestreben des vierwertigen Bleis im Plumbisulfat, unter Bildung von unlöslichem Bleisulfat in zweiwertiges Blei überzugehen nach der Gleichung



werden der Elektrode zwei positive Ladungen erteilt. Mit der Bildung von 1 g-Mol. Bleisulfat werden hier 2 Faraday positiver Elektrizität an die Elektrode abgegeben. Nach F. FOERSTER<sup>5</sup> lassen sich die eben beschriebenen Vorgänge sehr anschaulich durch das folgende Schema darstellen:

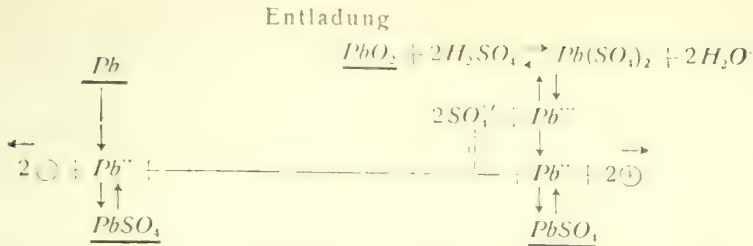
<sup>1</sup> Spez. Gew. 1,16–1,20. Bei transportablen Sammlern wählt man etwas stärkere Säure, ca. 27–35%, spez. Gew. 1,20–1,27.

<sup>2</sup> 1 Faraday = 96540 Coulomb, entsprechend 26,8 Amp.-St.

<sup>3</sup> Plumbisulfat ist in Schwefelsäure beträchtlich löslich. Ein ruhender Akkumulator enthält in 1 l 0,17 g.

<sup>4</sup> Das freigesetzte  $\text{SO}_4$ -Ion neutralisiert sofort ein  $\text{Pb}$ -Ion der Kathode unter Bildung von Bleisulfat.

<sup>5</sup> Elektrochemie der wässrigen Lösungen, 143



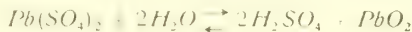
Verbindet man die beiden Pole durch einen Draht und vermittelt so den Ausgleich der Elektrizitäten, so schreitet die Sulfatbildung an den Elektroden voran und erhält in dem Schließungsdraht einen kontinuierlichen Strom. Es liegt auf der Hand, daß die Erzeugung eines starken Stromes nur möglich ist, wenn die Akkumulatorplatten von Schwefelsäure ganz durchtränkt sind und die Bildung von Bleisulfat rasch vonstatten gehen kann.

## 2. Bei der Ladung.

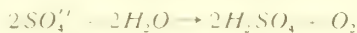
Um den Akkumulator zu regenerieren, muß ein dem Entladungsstrom entgegengesetzter Ladestrom durch die Zelle geschickt werden. Man bedient sich dazu einer geeigneten Gleichstrommaschine.<sup>1</sup>

a) An der Kathode: Die Kathode stellt im entladenen Zustand eine poröse, von Bleisulfat durchsetzte Platte dar, die mit gesättigter Bleisulfatlösung durch und durch getränkt ist. An denjenigen Stellen, wo das Metall mit dem Elektrolyten in Berührung steht, scheidet der Ladestrom festhaftendes Blei ab, während das anwesende Bleisulfat die Lösung dauernd in gesättigtem Zustand erhält. Die Bleiabscheidung dauert so lange fort, bis alles Bleisulfat zu metallischem Blei reduziert worden ist. Als dann wird statt der Blei-Ionen Wasserstoff entladen. Die Elektrode beginnt zu gasen. Für jedes reduzierte Grammatom Blei wird dem Elektrolyten 1 g.-Mol. Schwefelsäure zurückgegeben.

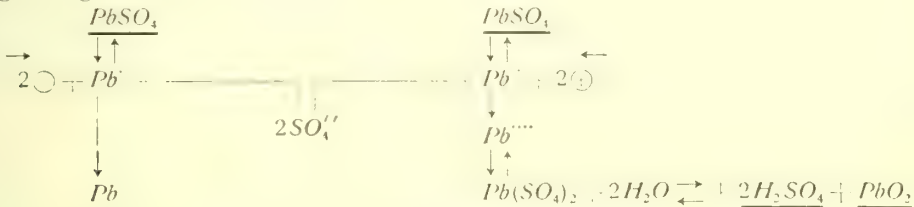
b) An der Anode: Die entladene Anode ist eine von Bleisulfat durchsetzte, poröse Superoxydplatte, die mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Blei durchtränkt ist. Der positive Strom hat das Bestreben, die Ladung der Blei-Ionen zu erhöhen. Es bildet sich das vierwertige Blei-Ionen enthaltende Plumbisulfat. Bevor aber die Löslichkeitsgrenze des Salzes erreicht ist, tritt Hydrolyse ein nach der Gleichung:



und festhaftendes Bleisuperoxyd schlägt sich auf der Anode nieder. Ist sämtliches Bleisulfat in Superoxyd übergeführt, so werden fortan die Sulfationen entladen. Sauerstoff wird abgeschieden nach der Gleichung:



Die Anode beginnt zu gasen. Mit jedem Gramm-Molekül entstehenden Bleisuperoxyds wird dem Elektrolyten 1 g.-Mol. Schwefelsäure zurückgegeben. Schematisch läßt sich nach F. FOERSTER die Ladung in folgender Weise darstellen:



Nach Ablauf dieses Vorganges sind die beiden Elektroden wieder im ursprünglichen Zustand. Der Elektrolyt hat seine anfängliche Konzentration wieder erlangt. Der Akkumulator ist geladen.

## II. Technische Herstellung.<sup>2</sup>

In der Technik wird eine große Zahl von Plattentypen hergestellt, die sich in vielen Einzelheiten unterscheiden. Die Mehrzahl der sinnreichen Vorschläge aber, kompliziert gebaute Gitterträger für die Elektrodenmasse anzuwenden, hat sich in der Praxis nicht bewährt, so daß mit der steigenden Konkurrenz auf diesem Gebiete die Zahl der für den Großbetrieb wirklich lebensfähigen Plattenkonstruktionen sehr gering geworden ist. Hier kann nur von den leitenden Gesichtspunkten beim Bau des Sammlers die Rede sein.

Heute werden die positiven und negativen Platten meistens auf grundsätzlich verschiedenem Wege hergestellt.

<sup>1</sup> Betreffs der mannigfachen Schaltungsarten sei auf die elektrotechnischen Spezialwerke verwiesen.

<sup>2</sup> Der AKKUMULATORFABRIK A.-G. HAGEN i. W. bin ich für ihre reichhaltigen Angaben sehr zu Dank verpflichtet.

a) Anfertigung der Kathoden. Die Kathoden sind mit wenigen Ausnahmen gepastete Bleiplatten: In ein Rahmen- oder Gitterwerk von massivem Blei wird ein aus Bleipulver und verdünnter Schwefelsäure hergestellter Teig gestrichen und gepreßt, der alsbald erhärtet und eine dauerhafte Platte darstellt. Die sog. Rahmenplatte besteht aus einem dünnen Gerüst von Hartblei<sup>1</sup>, in das die aktive Masse mit dem Halt an den Kanten eingesetzt ist, ähnlich wie Glasscheiben in ein Fenster. Gegenüber der aktiven Masse tritt das tragende Gerüst ganz zurück. Die Kapazität der Rahmenplatte ist daher größer als diejenige anderer Konstruktionen; sie eignet sich besonders für langsame Entladung, besitzt aber im Vergleich zu anderen Masse-

platten eine kürzere Lebensdauer. Auf 1 kg können 40–60 Amp.-St. kommen (bei positiven Rahmenplatten sogar 60–100 Amp.-St.).

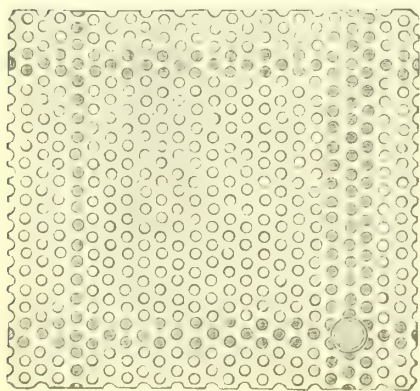
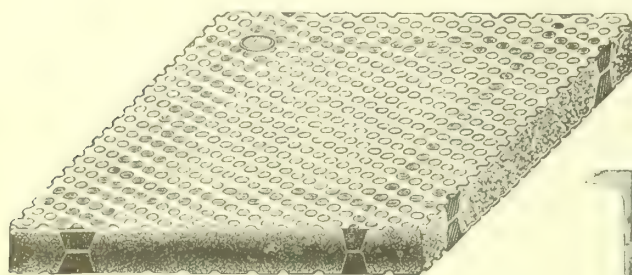


Abb. 75 u. 76. Schematische Darstellung einer Kastenplatte.

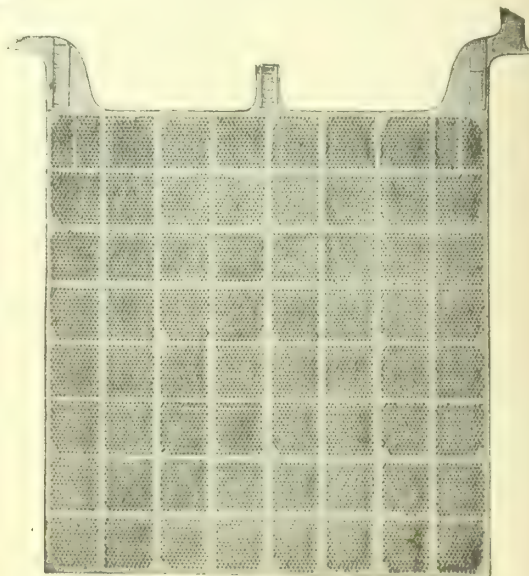


Abb. 77. Fertige Kathode.

Bei den Gitterplatten, die in den denkbar verschiedensten Varietäten angewandt worden sind (z. B. die alte Gitterplatte nach SELLON und VOLCKMAR, die Gitterplatte von GOTTFRIED HAGEN in Kalk, v. CORRENS, diejenige der Elektrizitätswerke vorm. A. W. BÖSE, diejenige von E. SCHULZ in Witten a. d. Ruhr, diejenige von Dr. LEHMANN und MANN in Berlin, die der Elektrizitätsgesellschaft GELNHÄUSEN, diejenige nach System POLLAK u. s. w.), ist die mechanische Widerstandsfähigkeit bedeutend größer, die Kapazität aber entsprechend geringer.

Aus der Gitterplatte hat sich dann die zweiteilige Kastenplatte entwickelt. An Stelle eines Gitters treten hier zwei dünne, siebartig durchlöchernte Bleiplatten, deren Ränder einen verstärkten Rahmen tragen. Ein Kuchen aus aktiver Masse wird auf das eine Netz gebracht, das andere daraufgelegt und nun die Platten mit Stiften, die in den Rändern dafür vorgesehen sind, vernietet.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ca. 4% antimonhaltiges Blei

<sup>2</sup> Durch diese Art der Herstellung wird vermieden, daß sich die Löcher in den Deckplatten mit aktiver Masse dicht verschmieren, was beim direkten Auftragen der Paste auf die Gitter geschehen würde.

Die Abb. 75 und 76 stellen schematisch eine Kastenplatte dar. Abb. 77 ist das Bild einer fertig montierten Platte. Während des Gebrauches zeigt reiner Bleischwamm die Eigenschaft, zu schrumpfen, wobei sich seine Porosität verringert und Stückchen der Masse aus den Platten herausfallen können. Durch gewisse indifferenten, mineralischen oder organischen Zusätze läßt sich die Schrumpfung verhindern und sogar eine gewisse Quellung des Bleischwamms bewirken.

Die Kapazität der Kathodenplatten muß etwas größer bemessen werden als die der Anodenplatten, weil sich bei jenen die Kapazität langsam vermindert,<sup>1</sup> bei diesen aber durch Selbstformation erhöht. Man wählt die Zahl der Kathoden stets um 1 größer als die der Anodenplatten und stellt die letzteren zwischen die Kathoden hinein. Diese Anordnung ist für die Anodenplatten unbedingt nötig, weil sie eine einseitige Belastung auf die Dauer nicht ertragen.

b) Anfertigung der Anoden. Zuweilen werden auch die Anoden als Rahmen- und Gitterplatten ausgebildet.

Die Paste ist in diesem Falle ein Teig aus Mennige und verdünnter Schwefelsäure. Solche Platten sind besonders gegen mechanische Erschütterungen empfindlich. Ihrer großen Kapazität wegen aber benutzt man sie in kleinen Batterien für elektrische Fahrzeuge. In größeren Batterien aber zieht man die widerstandsfähigeren Groboberflächenanoden vor, von denen weiter unten die Rede ist. Der Umstand, daß durch die Formierung nach PLANTÉ sehr festhaftendes Bleisuperoxyd erhalten wird, veranlaßte die Gebrüder TUDOR, die elektrische Formierung mit dem Pastenverfahren zu verbinden. Ein durch Guß erzeugtes Bleigerüst, daß in Abb. 78 zu sehen ist, wird zu 0,2–0,3 der erforderlichen Kapazität elektrisch formiert, der Rest der aktiven Masse aber nach dem Pastenverfahren aufgetragen. Die aufgetragene Paste hat nur vorübergehend ihre Aufgabe zu erfüllen. Im Laufe von 1–2 Betriebsjahren wird die Pastenmasse durch die wiederholten Ladungen und Entladungen wieder herausgespült. Inzwischen hat aber eine langsame PLANTÉ-Formierung des Bleikerns stattgefunden, welche reichlich die ausgespülte Pastenmasse ersetzt. Mittlerweile hat man auch gelernt, die PLANTÉ-Formierung in 5–10 Tagen bis zur vollen Kapazität durchzuführen. Zu diesem Zwecke wird eine Bleiplatte mit künstlich vergrößerter Oberfläche in chlorsaurer oder überchlorsaurer Lösung elektrisch formiert. Die Platten mit der vollen Kapazität werden dann elektrisch zu Bleischwammplatten reduziert, indem man sie als Kathoden gegen neu zu formierende Platten schaltet, nach der Reduktion vollständig ausgewaschen und nun in Schwefelsäure endgültig anodisch formiert. Bei der ausschließlich elektrischen Formation läßt sich die Oberflächenentwicklung der Platten weiter treiben als bei dem oben beschriebenen kombinierten Verfahren nach TUDOR.

Für die Herstellung der Groboberflächenanoden wird nach dem Gießverfahren der AKKUMULATOREN-AKTIENGESellschaft in HAGEN i. W. zunächst ein Bleikern von großer Oberfläche erzeugt. Ein Rippenkörper, wie ihn Abb. 79 im Querschnitt zeigt, wird in kunstvoller Weise gegossen und noch im warmen Zustand aus der Form entfernt. Durch Versuche ist in der Hagener Fabrik festgestellt worden, daß es sich

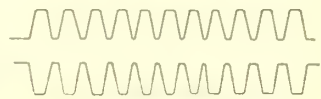


Abb. 78.

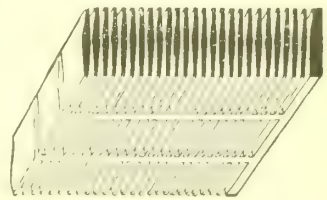


Abb. 79. Stück des Kerns der positiven Platte.

<sup>1</sup> Bei Kastenplatten ist der Betrag sehr gering.

nicht lohnt, die Oberflächeneentwicklung durch Erhöhung und engere Stellung der Rippen über das 8fache der glatten Plattenoberfläche zu steigern. Das Bleisuperoxyd haftet an diesen Platten so fest, daß man sie biegen kann, ohne daß die aktive Masse dabei abblättert (Abb. 80).

Bei den MAJERT-Zellen des AKKUMULATORENWERKS OBERSPREE A.-G., Oberschöneweide bei Berlin, wurde die Oberflächenentwicklung durch ein Hobelverfahren bewirkt. Das Hobelmesser hebt von der Platte vertikal verlaufende dünne Späne ab, die aber mit dem Fuße noch auf der Platte stehen.

Die Gitter- und vor allem die Kastenkathode einerseits und die Groboberflächenanode andererseits sind heute die Elektroden der großen stationären Batterien.

Die kleinen Batterien für den Automobilbetrieb besitzen für beide Elektroden besonders dünne Gittermasseplatten. Durch die Wahl von möglichst leichten Gitterträgern hat man es dahin gebracht, bis zu 30 W.-St. pro 1 kg Zellengewicht unterzubringen. Das geschieht freilich sehr auf Kosten der Lebensdauer der Zelle. Nach 150–200 Entladungen bedürfen gewöhnlich die positiven Platten der Erneuerung. Für große Triebwagenzellen benutzt man in der Regel Groboberflächenanoden und leicht gebaute Kastenplatten.

Ganz enorme Anforderungen werden an die für Unterseebote bestimmten Zellen gestellt. Es handelt sich da um Entladezeiten bis zu 1 Stunde.

Für kleine Batterien mit langsamer Ladung und Entladung, z. B. für telegraphische Zwecke, Grubenlampen, Handlaternen, Waggonbeleuchtung, Zündung von Automotoren, eignen sich Masseplatten, wie sie u. a. die AKKUMULATOREN-FABRIK VARTA, Berlin, herstellt.

Eine sehr eigenartige Bauart besaßen die Platten der GÜLCHER-Zellen. Die

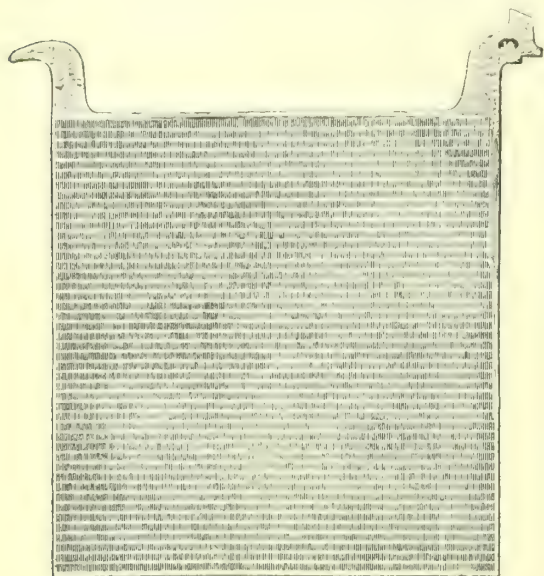


Abb. 80. Fertige positive Platte

aktive Masse wurde auf ein Gewebe aufgetragen, dessen Kette aus dünnen Bleidrähten und dessen Schuß aus feinen Glaswollefäden bestand. Zur Befestigung wurde rings um das Gewebe ein Bleirahmen gelegt, in den die vorstehenden Schußfäden verlötet waren. Die Platten umwickelte man mit Glaswolle, um das Herausfallen von Massepartikeln zu verhindern und Kurzschlüsse zu verhüten. Dadurch wurde freilich der innere Widerstand etwas erhöht. Der GÜLCHER-Akkumulator bewährte sich als handliche, kleine Laboratoriumszelle.

Hier sind auch die Zellen der jetzt nicht mehr bestehenden Akkumulatorenwerke System POLLAK zu erwähnen. Die Masseträger erhielten durch ein Walzverfahren 600–800 4 mm lange Zäpfchen pro 1 qcm. Feinverteiltes Blei wurde auf den Trägern elektrolytisch aus einer alkalischen Bleicarbonatlösung niedergeschlagen. Sodann wurde die Masse noch durch Walzen festgepreßt und einem Formierungsprozesse unterzogen.

In neuester Zeit hat Prof. HANOVER in Kopenhagen dadurch poröse Bleiplatten für Akkumulatoren hergestellt, daß er aus Blei-Antimon-Legierungen gegossene Platten bis eben zum Erstarrungspunkt (oberhalb 228°) abkühlte und nun die Platte

einem Schleuderprozeß unterzog. Das flüssigbleibende Antimon (bzw. das niedrig schmelzende eutektische Gemisch des Antimons mit einem Teile des Bleies) soll dadurch bis auf wenige Prozente entfernt werden und hinterläßt dabei in dem erstarrten Blei eine Unzahl kleiner Poren.<sup>1</sup> So sinnreich das Verfahren ist, so scheint es doch höchst fraglich, ob es sich im Großbetriebe bewähren wird. Wenn die angegebene Porosität wirklich auch bei größeren Platten erreicht werden sollte, so würde sich eine solche Platte zumal für anodische Formierung wegen der viel zu feinen Poren nicht eignen; vgl. S. 176.

Die Platten der Bleiakkulatoren sind bei kleineren Zellen in Trögen aus Hartgummi, Celluloid oder Glas angeordnet. Um Kurzschlüsse zu vermeiden, gibt man den Platten gewöhnlich eine Führung an den Seiten der Tröge oder stellt Glasröhren zwischen die Platten hinein. Damit abfallende Teilchen am Boden keinen Kurzschluß erzeugen können, dürfen die Platten nicht auf den Boden der Zelle reichen. Bei kleineren Typen stehen die Platten häufig auf dreikantigen Isolierschienen. Bei größeren Typen aber hängen sie stets an Nasen, die am obern Rand des Troges aufliegen. In der Hagener Fabrik hat man die isolierenden Glasröhren zwischen den Platten mit Vorteil durch Holzstäbchen ersetzt, denen zuvor die löslichen Salze durch einen Auslaugeprozeß entzogen worden sind. Diese Brettchen geben gewisse organische Substanzen in geringer Menge an den Elektrolyten ab, welche dazu beitragen, die Schrumpfung der Kathodenmasse zu verhindern, was der Lebensdauer und Kapazität der Platte sehr zu statten kommt. Zellen von mehr als 500 Amp.-St. werden nicht mehr in Glaskästen, sondern in Holztröge, die mit Bleiblech ausgefüttert sind, eingebaut. Die fertigen Akkulatoren werden mit reiner Schwefelsäure von 22–27 % gefüllt.

### III. Eigenschaften.

In geladenem Zustand zeigt ein Bleisammler, der mit der üblichen 22–27 % igen Schwefelsäure<sup>2</sup> gefüllt ist, eine elektromotorische Kraft von 2 Volt. Sowohl das Anoden- wie auch das Kathodenpotential tragen bei Erhöhung der Säurekonzentration zur Steigerung der elektromotorischen Kraft des Sammlers bei.<sup>3</sup> Die Beziehung der elektromotorischen Kraft zur Säurestärke kommt in der folgenden, von F. STREINTZ empirisch gefundenen Formel zum Ausdruck:

$$E. M. K. = 1,85 + 0,917(S - S_0),$$

wobei  $S$  das spez. Gew. der Säure,  $S_0$  dasjenige des Wassers bei der Beobachtungstemperatur bedeutet.

Sehr gering ist der Einfluß der Temperatur auf den Wert der elektromotorischen Kraft. Pro Celsiusgrad ändert sich diese um ca.  $\frac{1}{100000}$  ihres Wertes.

Während der Entladung bei normaler Stromdichte, die für gewöhnliche, stationäre Zellen mit gepasteten Elektroden 0,5–1 Amp. per Quadratdezimeter beträgt, für Zellen mit Großoberflächenplatten aber bis zum vierfachen Wert ansteigt, sinkt die Klemmenspannung bald von 2 auf 1,94 Volt und von da ganz allmählich, den größten Teil der Entladung beanspruchend, auf 1,88 Volt. Von diesem Punkt an fällt dann die Spannung verhältnismäßig rasch ab. Bei einer über der normalen liegenden Entladestromdichte verläuft die Spannungskurve indessen etwas tiefer. Um eine bestimmte Angabe über die Stromkapazität machen zu können, ist man

<sup>1</sup> Auf einer Platte von 14×8×0,6 cm berechnet sich die Zahl der Poren auf etwa 250000, einer Oberflächenentwicklung auf das 130fache der glatten Plattenfläche entsprechend.

<sup>2</sup> Säure von dieser Konzentration besitzt die größtmögliche Leitfähigkeit.

<sup>3</sup> Vgl. F. DOLEZALEK, *Z. Elektrochem.*, 1899, 5, 533.

übereingekommen, die Strommenge, welche der Sammler abgeben kann, bis seine Klemmenspannung um 10% des Anfangswertes gesunken ist, als Stromkapazität zu bezeichnen. Diese zeigt sich, wie die Klemmenspannung, veränderlich mit der Höhe der Entladestromstärke, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht.<sup>1</sup> Für einen Sammler mit gepasteter Anode (s. technische Darstellung) ist z. B.

für die Entladezeit . . . . .	3	5	7	10	St.
entsprechend der Stromstärke . . .	12	8	6	4,8	Amp.
die Kapazität . . . . .	36	40	42	48	Amp.-St.

Für einen Sammler mit Großoberflächenplatte (s. technische Herstellung) ist z. B.

für die Entladezeit . . . . .	1	2	St.
entsprechend der Stromstärke . . . . .	37	22	Amp.
die Kapazität . . . . .	37	44	Amp.-St.

Ein mit hoher Stromdichte entladener Bleisammler erholt sich, wenn man ihn vor der gänzlichen Erschöpfung einige Zeit ruhig stehen läßt. In dem Maße, wie die in den Platten verbrauchte Schwefelsäure durch nachdiffundierende ersetzt wird, erlangt der Sammler wieder die Fähigkeit, für längere Zeit schwachen Strom zu liefern.

Es ist von größter Wichtigkeit, zu beachten, daß während der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure in den Platten gebunden wird, die Konzentration des Elektrolyten also abnimmt. Mit Hilfe eines Aräometers kann daher das Fortschreiten der Entladung verfolgt werden. Gegenüber der Elektrodenmasse darf nach dem Gesagten die Menge des Elektrolyten (der Schwefelsäure) nicht unter ein gewisses Minimum herabgesetzt werden. Auf 1 Amp.-St.-Kapazität müssen mindestens 25 ccm Akkumulatorensäure gerechnet werden.

In frisch entladene Zustand ist das Bleisulfat an den Platten feinpulverig und geht beim Laden leicht wieder in Blei, bzw. Bleisuperoxyd über. Wartet man aber mit dem Laden längere Zeit, so wird das Bleisulfat grobkristallinisch und krustig und regeneriert sich dann sehr schwer. Man darf den Entladungsvorgang nicht zu weit treiben. Wird nämlich die Sulfatschicht zu dick und infolge dessen die leitende Berührungsfläche zwischen Elektrode und Säure zu sehr vermindert, so kann der Ladevorgang anfänglich nur an einzelnen Stellen stattfinden; da aber geht er mit viel zu hoher Stromdichte vor sich. Die Gasentwicklung an den Elektroden beginnt viel zu früh und täuscht über das Ende der Ladung. Wiederholte starke Überladungen der Zelle sind zu vermeiden, weil durch die reißende Wirkung der aufsteigenden Gasblasen größere oder kleinere Stückchen aktiver Massen (besonders der Anode) losgerissen werden können. Mit der Ladung geht eine Konzentrationszunahme des Elektrolyten Hand in Hand, so daß man diese durch Spindelung der Akkumulatorensäure messend verfolgen kann.

Das Ende der normalen Ladung<sup>2</sup> zeigt sich dadurch an, daß die Klemmenspannung der Zelle von 2,2–2,3 Volt auf ca. 2,75 Volt steigt. Damit ist eine lebhaft Gasentwicklung an den Sammlerplatten verbunden. An dem Gasen kann man also das Ende der Ladung bei einer gesunden Zelle leicht erkennen. Besonders an Platten, die in Celluloidkästen eingebaut sind, ist das Gasen häufig mit starker Schaumbildung verbunden. Wahrscheinlich wird diese Erscheinung durch geringe Mengen kolloidal in der Schwefelsäure gelöster Substanzen verursacht, die aus dem Celluloid stammen.

<sup>1</sup> Dem Buche von F. FOERSTER, Elektrochem. der wässrigen Lösungen, entnommen.

<sup>2</sup> Die Fabriken geben für die Zellen, die sie liefern, die Ladestromstärke und die Ladezeit genau an. Wenn man entsprechend mehr Zeit anwendet, kann die Ladung auch mit einem schwächeren Strom erfolgen. Es ist dagegen nicht zu empfehlen, wesentlich über die vorgeschriebene Stromstärke hinauszugehen.

Der Vorschlag, der neuerdings wieder verschiedentlich aufgetaucht ist, stark sulfatierte Zellen durch elektrische Formierung in einer Natriumsulfatlösung zu regenerieren, ist technisch unbrauchbar. Das beste Mittel zur Regeneration der sulfatierten Zellen besteht in sachgemäßer wiederholter Ladung der Zellen nach den Vorschriften, wie sie von den Akkumulatorenfabriken gegeben werden.

In bezug auf Ampère-Stunden kann man unter normalen Verhältnissen ca. 92 % der Ladestrommenge wiedergewinnen. Der Energienutzeffekt freilich ist geringer, da die Ladespannung diejenige der Entladung wesentlich übertrifft (vgl. Abb. 81). Bei normalem Betrieb mit stationären Zellen erreicht man einen Energienutzeffekt von 73–75 %. Ähnlich hohe Nutzeffekte erreicht man auch mit den besten neuen Automobilzellen.

Der Akkumulator bewahrt die ihm erteilte Ladung nicht beliebig lange auf. Auch ohne daß Strom entnommen wird, geht sowohl an der Anode als auch an der Kathode ein langsamer Sulfatierungsprozeß vonstatten, den man als Selbstentladung bezeichnet.

#### Vorgänge der Selbstentladung:

1. Blei geht in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung langsam in Bleisulfat über, weil es unedler ist als Wasserstoff. Metalle, die edler sind als das Blei, wie Arsen, Silber, Kupfer, Gold und Platin, erleichtern die Wasserstoffentwicklung durch Verminderung seiner Überspannung und beschleunigen den eben beschriebenen Selbstentladungsprozeß in hohem Maße. Platin bewirkt z. B. noch im Verhältnis 1:10<sup>6</sup> zum Elektrolyten rasche Selbstentladung.<sup>1</sup> Arsen, Gold (dieses sehr selten) und Platin können durch unreine Schwefelsäure in die Zelle gelangen, während Silber und Kupfer wohl meistens als Verunreinigungen der aktiven Masse eingeführt werden.<sup>2</sup>

2. Die von den Anoden in Lösung gesandten Plumbi-Ionen<sup>3</sup> diffundieren nach der Kathode hinüber und werden da alsbald unter Abgabe von zwei Ladungen in Bleisulfat verwandelt, das sich auf der Elektrode niederschlägt. Andererseits stellen alle diejenigen Punkte, wo das Bleigerüst der Platte und das angrenzende Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure in Berührung kommen, kurz geschlossene Lokalelemente dar. An der Berührungsstelle bildet sich aus dem Blei und Bleisuperoxyd allmählich Bleisulfat. Durch diesen Prozeß wird die aktive Anodenmasse mit der Zeit auf Kosten des tragenden Bleigerüstes vermehrt.

3. Fördernd auf die Selbstentladung wirken solche Säuren, die leicht lösliche Bleisalze bilden, wie z. B. Salpetersäure und Salzsäure. (Noch schädlicher sind diese Säuren aber der arbeitenden Zelle. Sie bewirken eine abnorm starke, die Elektroden bald zerstörende Formation derselben.)

4. Ionen, die zwar unedler sind als Blei, aber leicht verschiedene Ladungsstufen annehmen können, wie Eisen<sup>4</sup> und Mangan,<sup>5</sup> begünstigen die Selbstentladung. In gewöhnlichen stationären Zellen beträgt die Selbstentladung pro Tag etwa 1 %.

Die großen stationären Batterien sind für die Kraftzentralen unentbehrlich geworden zum Zwecke des Ausgleichs der Maschinenbelastung. Sie unterstützen die Maschinen, wenn eine gesteigerte Energielieferung erforderlich ist. In Zeiten geringer Energieabgabe nehmen sie den Überschuß auf. Als sog. Pufferbatterien dienen sie dazu, kürzere, heftige Energieschwankungen im Verbrauchsnetz auszugleichen. Sehr wichtig ist die Anwendung der Sammler als sog. Momentreserve in plötzlichen Störungen der Stromversorgung z. B. bei Theatern, Krankenhäusern,

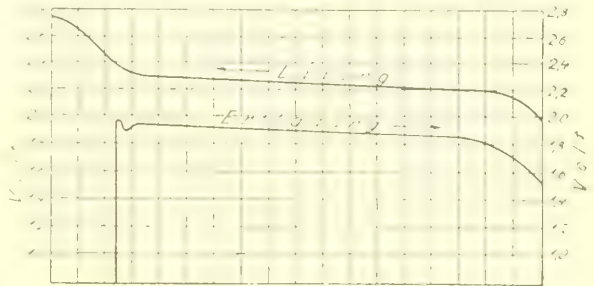


Abb. 81.

<sup>1</sup> Vgl. KUGEL, *Z. Elektrochem.* 13, 9 und 16 [1892].

<sup>2</sup> Vgl. P. SCHOOP, *Z. Elektrochem.* 1, 239.

<sup>3</sup> Plumbisulfat ist in Akkumulatorensäure beträchtlich löslich. K. ELBS fand, daß ein ruhender Bleisammler pro Liter 0,17 g Plumbisulfat enthält.

<sup>4</sup> Der Eisengehalt des Elektrolyten soll nicht mehr als 0,008 % betragen; vgl. K. ELBS, *Z. Elektrochem.* 7, 261 [1900].

<sup>5</sup> Vgl. L. v. KNORR, *Z. Elektrochem.* 3, 362 [1896].

Lichtzentralen, bei Betrieben, die keine Unterbrechung erleiden können, wie z. B. Walzwerke oder Gießereien. Mit Hilfe der Anschlußbatterien wird es ermöglicht, größere Energiemengen zu möglichst niedrigem Preise von den Zentralen zu beziehen.

Das Verfahren besteht einfach darin, daß die Zentrale die Batterie des Abnehmers zu Zeiten des geringsten Strombedarfes lädt, also mit Strom vom niedrigsten Preise. Sehr wichtig hat sich auch die nächtliche Ausnutzung von Wasserkraften mit Hilfe von Akkumulatoren erwiesen. Betriebe, die nur mit Tagesschicht arbeiten können und nur über beschränkte Wasserkraft verfügen, können sich sehr gut durch nächtliche Ausnutzung der Wasserkraft mit Hilfe von Akkumulatoren behelfen. Batterien von wenigen Elementen sehr großer Zellen finden in den Telefon- und Telegraphenzentralen Verwendung. Es kommen da Elemente von 800 und mehr Amp. St. zur Verwendung.

Eine große und steigende Zahl von leicht gebauten kleinen Zellen wird für den Betrieb von Automobilen benutzt, etwas größere Typen ähnlicher Bauart verwendet man für die auf Schienen geführten Triebwagen. Unterseebote werden mit leicht gebauten Zellen von sehr großen Dimensionen ausgerüstet.

Nach der Schätzung von H. BECKMANN betrug im Jahre 1910 der Weltumsatz an Akkumulatoren ca. 60 Mill. M., wovon etwa 75 % den Tudorfabriken zukommen. Die gesamte verarbeitete Bleimenge wird auf etwa 70000 t geschätzt.

## 2. Der Edisonakkumulator (Eisen-Nickelsammler).

Nach mehr als zehn Jahren unermüdlichen Ringens ist es EDISON und seinen Mitarbeitern gelungen, einen neuen Sammler hauptsächlich für transportable Zwecke in einer praktisch bewährten Form zu bauen, für dessen Konstruktion folgende Momente ausschlaggebend waren:

1. Aufspeicherung der Energie unter weitgehendster Einschränkung von Gewicht und Raum der Zelle;
2. Unempfindlichkeit und Bruchsicherheit gegen Erschütterungen;
3. möglichste Unempfindlichkeit gegen extreme elektrische Beanspruchung.

Eisen von der denkbar feinsten Verteilung als Kathode gegenüber feinverteiltem Nickeloxyd als Anode in verdünnter Kalilauge bildet die stromliefernde Kombination der Edisonzelle. Die aktive Masse ist in Behälter aus dünnem vernickelten Eisenblech eingepreßt, die selbst an der Stromerzeugung nicht teilnehmen. Sie dienen lediglich als Träger der Elektrodenmasse und ermöglichen es, diese mit der größten Raumersparnis in dem Akkumulatorgefäß unterzubringen. Die so geschaffenen Elektroden sind gegen Erschütterungen vollständig unempfindlich und enthalten die aktive Masse in sehr reaktionsfähiger Form. Dem Nickeloxypulver der Anode wurde anfänglich durch einen Zusatz von Flockengraphit die nötige Leitfähigkeit gegeben. In den neueren Konstruktionen hat man diesen durch äußerst feine Nickelflocken ersetzt. Die Wahl des alkalischen Elektrolyten ermöglicht es, Elektrodenbehälter aus vernickeltem Eisenblech anzuwenden.

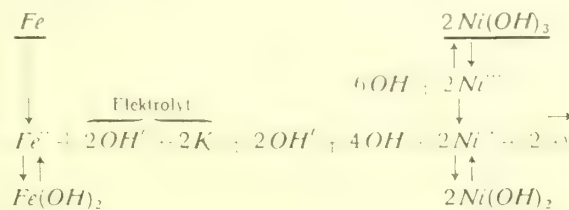
### I. Die stromliefernden Vorgänge im Edisonakkumulator.

a) An der Kathode: Eisen in verdünnter Kalilauge sendet Ferro-Ionen in Lösung und lädt sich infolgedessen negativ. Die Ferro-Ionen reagieren alsbald mit der Kalilauge unter Abscheidung von Ferrohydroxyd innerhalb des Masseträgers. Mit der Bildung von 1 g-Mol. Ferrohydroxyd ist die Erzeugung von 2 Faraday negativer Elektrizität verbunden.<sup>1</sup> Der eben beschriebene Vorgang erschöpft das

<sup>1</sup> 1 Faraday = 96540 Coulomb, entsprechend 26,8 Amp.-St.

vorhandene Eisen nicht, sondern gelangt besonders bei höherer Strombelastung bald praktisch zum Stillstand, und das gebildete Ferrohydroxyd wird jetzt stromliefernd tätig, indem es sich weiter oxydiert. Durch den Übergang in Ferrihydroxyd wird an der Kathode pro 1 *g-Mol.* 1 Faraday negativer Elektrizität in Freiheit gesetzt. Während dieses Vorganges liegt die Klemmenspannung der Zelle um 0,1–0,15 Volt unter dem normalen Werte. Dieser Entladungsvorgang eignet sich für die Praxis vor allem deshalb nicht, weil die Spannung nach Unterbrechung des Stromes erhebliche Zeit braucht, um sich zu erholen, d. h. den für den stromlosen Zustand charakteristischen Wert von 1,2 Volt pro Zelle anzunehmen. EDISON hat nun die äußerst wichtige Beobachtung gemacht, daß auf Zusatz von einigen Prozenten feinverteilten Quecksilbers zur aktiven Masse die Kapazität der Zelle erheblich verbessert wird. Der Quecksilberzusatz bewirkt nämlich, daß der letztere der oben beschriebenen Vorgänge zugunsten des ersteren zurücktritt. Um in der Praxis sicher nur mit dem ersten Vorgang zu arbeiten, wird zudem die Kapazität der Eisenelektrode erheblich größer gewählt als die der Superoxydelektrode<sup>1</sup>.

b) An der Anode: Das Nickelhydroxyd sendet Nickel-Ionen in Lösung, die das Bestreben haben, unter Abgabe einer positiven Ladung in Nickelo-Ionen überzugehen. Diese letzteren reagieren dann sofort mit der Kalilauge unter Bildung von Nickelhydroxyd, das sich innerhalb des Masseträgers an der aktiven Masse niederschlägt. Nach F. FOERSTER<sup>2</sup> lassen sich die stromliefernden Vorgänge, bei normaler Entladung wenigstens, in bezug auf ihren elektrochemischen Charakter durch folgendes Schema veranschaulichen:



Aus diesem Schema ginge hervor, daß der Elektrolyt von den Vorgängen an den Elektroden überhaupt nicht beeinflußt wird. In Wirklichkeit werden aber nicht die reinen Hydroxyde  $\text{Fe(OH)}_2$  und  $\text{Ni(OH)}_2$  gebildet, sondern mehr oder minder wasserhaltige Oxyde.<sup>3</sup> Bei der Betätigung des Sammlers erleidet der Elektrolyt geringe Konzentrationsänderungen. Es werden nach F. FOERSTER bei der Abgabe von 4 Faraday = 107,2 Amp.-St. 3,2 *Mol.* Wasser von den Elektroden gebunden und bei Aufnahme derselben Strommenge wieder an den Elektrolyten abgegeben. Infolge der geringen Anteilnahme des Wassers an den Elektrodenvorgängen läßt sich der Elektrolyt auf die eben zur Stromleitung erforderliche Menge beschränken, was für den möglichst kompensiösen Bau der Zelle von großer Wichtigkeit ist.

## II. Technische Herstellung der Edisonzelle.

Die aktive Masse der Kathoden ist äußerst feinkörniges, zwischen den Fingern nicht mehr fühlbares Eisenpulver. Es wird durch Reduktion von Eisenoxydhydrat mit Hilfe von Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur (ca. 480°) erhalten.

<sup>1</sup> Vgl. D.R.P. 174676. Abgesehen von der weit überlegenen Bauart, unterscheidet sich der EDISONakkumulator von der JUNGNERschen Zelle hauptsächlich durch diesen Quecksilberzusatz, der geradezu die Lebensfähigkeit der Eisen-Nickelzelle bedingt.

<sup>2</sup> Elektrochemie der wässrigen Lösungen, 157.

<sup>3</sup> Möglicherweise findet durch kataphoretische Stromwirkung eine Entwässerung der ursprünglich gebildeten Hydroxyde statt, wie sie z. B. E. MÜLLER und F. SPITZER an Cuprihydroxyd beobachtet haben. Z. Ch. Ind. Koll. 1, 44.

Durch Übergießen mit Wasser verliert das Pulver seine pyrophorischen Eigenschaften.<sup>1</sup>

Die Behälter der aktiven Masse sind flache, fein perforierte zweiteilige, vernickelte Stahltaschen von 75 mm Länge, 13 mm Breite und 2,5 mm Dicke.

Das Eisenband, das zur Herstellung der Elektrodenbehälter dient, wird nach gründlicher Reinigung rasch durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte heiße Nickelsulfatlösung geführt, um elektrolytisch mit einer Nickelschicht überzogen zu werden, die etliche Prozente vom Gewichte des Eisenbandes beträgt. Um einerseits den Zusammenhang des Nickelüberzuges mit der Eisenunterlage zu vergrößern, andererseits den Überzug vollständig dicht zu machen, wird das elektrolytisch vernickelte Objekt bei Luftabschluß schwach geglüht. In der eben beschriebenen Weise werden die Nickelüberzüge aller Bestandteile der Edisonzelle hergestellt.

Eine Maschine besorgt ganz selbsttätig die Füllung der Taschen mit Masse und verschließt sie zugleich mit dem perforierten, übergreifenden Deckel vermittle eines mäßigen hydraulischen Druckes. Die so vorbereiteten Massebehälter werden nun in einen Rahmen aus dünnem vernickelten Eisenblech eingesetzt und durch hydraulischen Druck (150–250 *Atm.*) befestigt, wie aus Abb. 82 ersichtlich ist. Damit ist die Kathode zum Einbau in die Zelle bereit.



Abb. 82. Kathodenplatte.

Anfänglich wurden auch die positiven Platten in der eben beschriebenen Weise hergestellt. Es zeigte sich aber, daß die Schwellung der Masse beim Laden so heftig ist, daß der Kontakt zwischen aktiver Masse und Tasche bei der Entladung, die mit Volumenverminderung der Masse verbunden ist, zu gering wird. EDISON verließ daher die Taschenform und füllte die aktive Masse in perforierte Zylinder, denen er in sinnreicher Weise hohe Druckfestigkeit verleiht. Als Ausgangsmaterial für die Tuben dient gut vernickeltes und perforiertes Band aus Eisenblech von 24 mm Breite. Es wird spiralig um eine Spindel gewickelt. Walzen legen den Blechrand um. So entsteht ein Rohr mit spiralig gewundenem Falz von besonderer Druckfestigkeit. Das vorgeschobene Rohr wird am Kopf der Spindel durch eine Zirkulärsäge in lauter gleiche Stücke geschnitten. Dann werden zur weiteren Verstärkung auf jedes Stück acht kräftige Stahlringe aufgeschoben.

Der Zusatz von Flockengraphit, der anfänglich dazu verwendet wurde, dem Nickeloxyd die nötige Leitfähigkeit zu erteilen, ist später durch winzige Nickelflitterchen ersetzt worden, die EDISON in folgender Weise herstellt: Auf elektrolytischem Wege wird Kupfer und Nickel aus ihren Sulfatlösungen abwechselnd auf rotierende Zylinder von ca. 1 m Höhe und 50 cm Durchmesser niedergeschlagen. 125 solcher Schichten erreichen eine Stärke von 0,175 mm. Die dünne Folie wird von dem Zylinder abgelöst und in lauter kleine Quadräthen von 1,6 mm Kantenlänge zerschnitten; durch Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit bei beschränktem Luftzutritt gelingt es, das Kupfer herauszulösen.<sup>2</sup> Es bleiben quadratische kleine Nickelflöckchen von 0,00125 mm Dicke zurück. Eine äußerst sinnreiche Maschine füllt die Hülsen mit aktiver Masse. In unzählbar rascher Aufeinanderfolge werden Nickel-

<sup>1</sup> D. R. P. 170540, s. a. 190263.

<sup>2</sup> In neuester Zeit scheint EDISON das Kupfer mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4 + \text{CuCl}_2$  herauszulösen. Vgl. A. P. 1050629/30, 14. Januar 1913.

oxydpulver und Nickelflocken in die Hülzen gefüllt. Dabei fallen die Flöckchen infolge ihrer gleichmäßigen Dicke und enormen Leichtigkeit alle in horizontaler Lage und bilden auf der aktiven Masse eine dünne Schicht von lauter liegenden Blättchen, die sich ringsum gleichmäßig an die Rohrwandung anschmiegt. Im Querschnitt zeigt die gefüllte Hülse sich von mehr als 250 dünnen Nickellagen gleichmäßig durchsetzt. Wie sehr es bei diesem Prozeß auf vollkommen gleichmäßig ausgebildete Nickelflocken ankommt, beweist der Umstand, daß ganz ähnlich aussehende Flocken, die aber durch einen Stampfprozeß aus Nickelblech hergestellt worden sind, sich ihrer Ungleichförmigkeit wegen nicht eignen. Die gefüllten Hülzen werden gepreßt, automatisch verschlossen und, dicht aneinandergereiht, in einen Rahmen aus vernickeltem Eisenblech eingesetzt (vgl. Abb. 83). Damit ist die positive Elektrode fertiggestellt. Die positiven und die negativen Elektrodenplatten werden nun an geeigneten Stahlbolzen vereinigt und mit wenigen Millimetern Spielraum in die vernickelten Eisenblechkannen eingesetzt. Die erste und die letzte sind stets negative Platten, so daß die Anoden immer zwischen zwei Kathoden zu stehen kommen. Zwischen die einzelnen Platten sind dünne Hartgummistäbchen gesteckt, um Kurzschluß sicher zu vermeiden. Der Plattensatz ist ferner von der Kanne durch einen dünnen Hartgummieinsatz isoliert, und seine Klemmen sind isoliert durch den Deckel geführt. Abb. 84 stellt eine fertige Zelle dar.

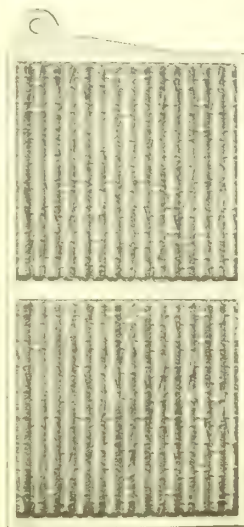


Abb. 83. Anodenplatte.

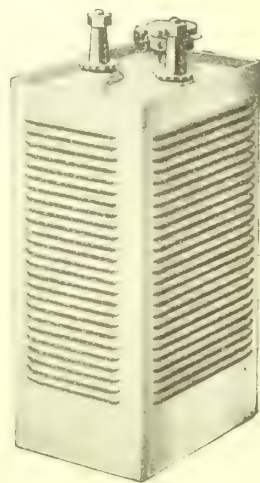


Abb. 84. Edisonzelle.

### III. Eigenschaften der Edisonzelle.

In der Praxis erfordert die Regeneration der entladenen Zelle einen beträchtlichen Energieüberschuß.

a) An der Kathode: Die Reduktion des Eisenoxys geht ohne beträchtlichen Spannungsüberschuß nur äußerst langsam vonstatten, weil sich das Eisenoxydul der entladenen Elektrode in einem Zustand chemischer Passivität befindet. Im praktischen Betrieb muß die Reduktion mit einer etwa 0,2 Volt über dem Entladungspotential liegenden Spannung ausgeführt werden. Aus diesem Grunde ist der Ladevorgang schon zu Anfang von Wasserstoffentwicklung begleitet; die im Verlauf der Reduktion immer mehr überhandnimmt.

b) An der Anode: Auch die Regeneration der Anode erfolgt nicht beim Gleichgewichtspotential, sondern benötigt einen Potentialüberschuß von 0,1 Volt. Der größte Teil des Ladevorganges geht indessen ohne Sauerstoffentwicklung vonstatten. Mit dem Spannungsüberschuß steht die Bildung eines unter gewöhnlichen Bedingungen unbeständigen höheren Nickeloxys in Zusammenhang.<sup>1</sup> Die frisch geladene Zelle erhält die höhere Spannung auch bei unmittelbar darauffolgender Entladung längere Zeit aufrecht. Läßt man dagegen die frisch geladene Zelle einen Tag stehen, so kann man während dieser Zeit eine andauernde schwache Gasentwicklung beobachten. Die Klemmenspannung geht hierbei langsam auf ihren normalen Wert

<sup>1</sup> Vergl. F. FOERSTER und V. HEROLD, *Z. Elektrochem.* **13**, 488 [1910].

von 1,2–1,3 Volt herab. Gegen Ende vollzieht sich die Regeneration der vorhandenen aktiven Masse mit sehr geringer Stromausbeute. Im praktischen Betrieb verzichtet man aus diesem Grunde darauf, mit dem erreichbaren Höchstwert der Kapazität zu arbeiten, und wählt, wie schon oben erwähnt wurde, die Kapazität der Kathode erheblich größer als die der Anode.

Kapazität und Energieausbeute lassen sich, eine auf Kosten der andern, in weiten Grenzen verändern. So kann man z. B. unter Verzicht auf die listenmäßige Kapazität die Energieausbeute bis nahe an die der stationären Bleizelle steigern. EDISON bezeichnet indessen als eine normale Ladung eine solche, bei der 150% der listenmäßig verzeichneten normalen Kapazität zur Regeneration verwendet wurde.<sup>1</sup> Unter diesen Umständen arbeitet die Zelle mit einer Stromausbeute von 66,7%, woraus sich der Energienutzeffekt mit Berücksichtigung der oben genannten Lade- und Entladespannungen zu ca. 50% ergibt.

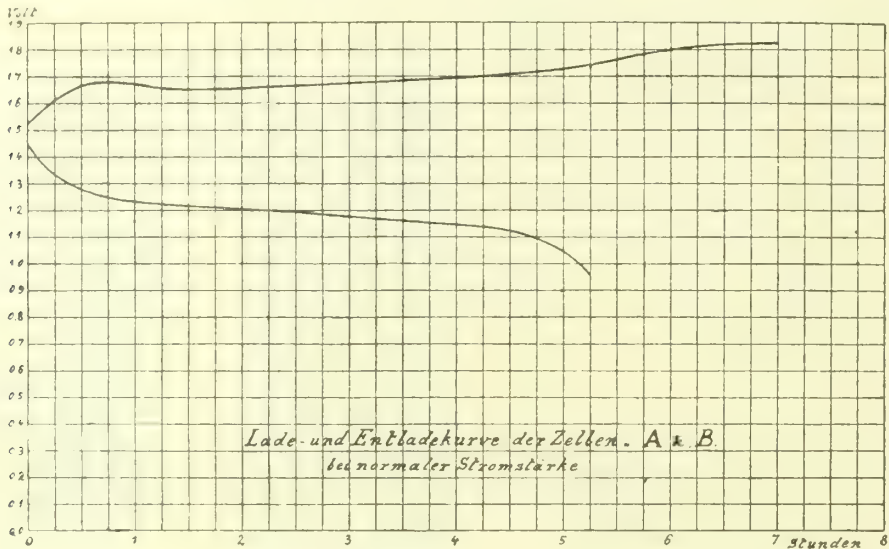


Abb. 85.

Die in den Listen aufgeführten Daten über Kapazität und Stromausbeute entsprechen den günstigsten Verhältnissen für den Automobilbetrieb.

Abb. 85 stellt den Verlauf von Ladung und Entladung dar.

Die elektromotorische Kraft des Edisonsammlers wird von der Temperatur etwas stärker beeinflusst, als es bei der Bleizelle der Fall ist. Für 1° ändert sich die  $E. M. K.$ <sup>2</sup> um etwa  $\frac{1}{10000}$  ihres Wertes. Sehr mannigfach ist der Einfluß der Temperatur auf das Güteverhältnis der arbeitenden Zelle. Die beste Energieausbeute ergibt sich, wenn die Ladung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, die Entladung aber bei etwa 50°.<sup>3</sup> Wenn auch solche Temperaturen bei einzelnen normal betriebenen Zellen kaum in Frage kommen, sind sie im Innern von großen, dicht gepackten Batterien nichts Seltenes, wo die Reaktionswärme beisammeng gehalten wird. Die Edisonzelle paßt sich somit diesen bei Automobilbatterien vorkommenden Verhältnissen aufs beste an. Dagegen besteht eine untere Temperaturgrenze, bei der plötzliche starke Stromentnahme nicht mehr möglich ist. Sie liegt bei etwa 12°.

<sup>1</sup> Bei normaler Kapazität kommen auf 1 kg Zellengewicht etwa 35 Amp.-St.

<sup>2</sup> Elektromotorische Kraft.

<sup>3</sup> Hohe Temperatur begünstigt indessen sehr die Entladung der Kathode im Sinne  $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$

Der großen Reaktionsfähigkeit der Elektroden ist es zuzuschreiben, daß die Kapazität des Sammlers von der Stärke des Entladestroms praktisch unabhängig ist. Sowohl die Entladung mit abnorm hohen Stromstärken über die gewöhnliche Kapazität hinaus bis zur völligen Erschöpfung des Sammlers, ebenso beliebig langes Stehenlassen im ungeladenen Zustande, dauerndes Laden mit der doppelten normalen Stromstärke oder auf kurze Zeit mit dem mehrfachen Betrage, schaden dem Sammler nicht. Die in den Listen gegebenen Normalbeanspruchungen entsprechen lediglich den mittleren Bedingungen für den Kraftwagenbetrieb. Einzig die Ladestromstärke soll nicht kleiner als ein Drittel des vorhandenen Betrages gewählt werden, weil sonst die Regeneration der vollen Kathodenkapazität nicht erfolgt. Bei der Entladung wird zwar die listenmäßige Ampere-Stundenzahl erhalten; die Klemmenspannung sinkt aber sehr bald um 0,1–0,15 Volt unter den normalen Wert, weil die Eisen-

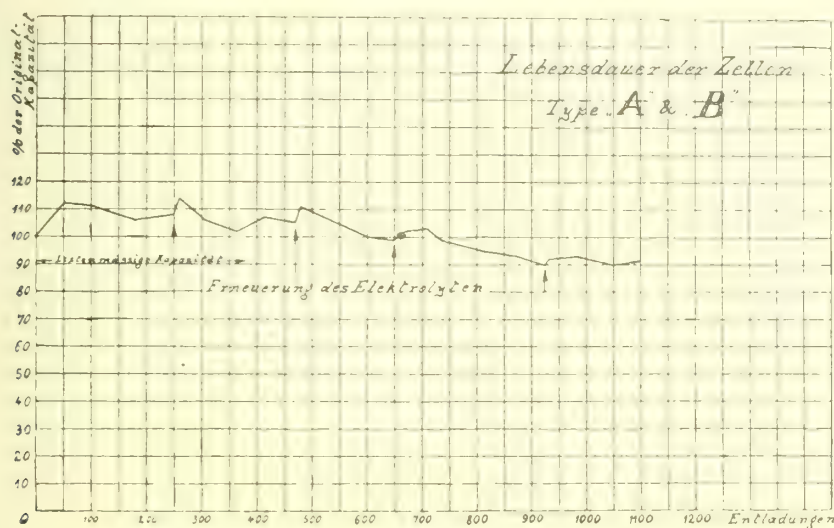


Abb. 86.

elektrode in diesem Falle gezwungen wird, die Stromlieferung auch durch die Bildung von Ferrioxydhydrat zu bestreiten.

Erneuert man den Elektrolyten ein- bis zweimal im Jahre und sorgt dafür, daß keinerlei Verunreinigungen hineingelangen, so zeigt die Zelle im Vergleich zum transportablen Bleisammler eine erstaunlich hohe Lebensdauer. Es wurde eine Abnahme von 10% der Kapazität erst nach mehr als 1000 Entladungen beobachtet; vgl. Abb. 86. Dauernde Beanspruchung bei Temperaturen von 50° und 60° und dauernde Entladungen bis zur völligen Erschöpfung bewirken schließlich eine Verkürzung der Lebensdauer der Zelle.

Sehr günstig für die Kapazität des Sammlers hat sich ein Zusatz von Lithiumhydroxyd zu der Elektrolytlauge erwiesen. Das Lithiumhydroxyd verschwindet im Laufe des Betriebes aus dem Elektrolyten. Es reichert sich insbesondere in der Anodenmasse an, bewirkt da eine starke Schwellung der letzteren und, damit Hand in Hand gehend, eine beträchtliche Steigerung der Kapazität. Es handelt sich hier offenbar um eine eigentümliche Oberflächenentwicklung der Nickeloxydmasse. Über die Natur dieses Vorganges ist nichts Näheres bekannt.

Sehr empfindlich reagiert die Zelle auf gewisse chemische Verunreinigungen. Selbst ein ganz geringer Gehalt des Elektrolyten an Sulfidschwefel verschlechtert

die Kapazität bis zur Untauglichkeit der Zelle.<sup>1</sup> Fast ebenso schlimm wirkt Kieselsäure.

Die schädliche Wirkung besteht jedenfalls in der Bildung einer isolierenden Schicht auf der aktiven Masse.

Chlor, Sulfat und Nitrat bewirken eine rasche Zerstörung der Elektroden.

Die geladene Zelle verliert beim Stehen einen Teil ihrer Kapazität durch Selbstentladung. Trotz der äußerst hohen Reaktionsfähigkeit der aktiven Masse geht die Selbstentladung doch recht langsam vonstatten. Es büßt vor allem die Kathode einen Teil ihrer Kapazität ein. Die Selbstentladung als Funktion der Zeit

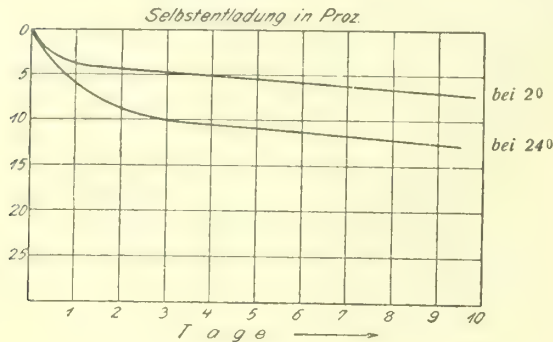


Abb. 87.

ist für Zellen mit Tubenanoden aus Abb. 87 ersichtlich. Der Vorgang wird durch Erhöhung der Temperatur ganz wesentlich beschleunigt.

Die Hauptanwendung findet die Edisonzelle als Kraftspeicher für Last- und Personenwagen, Triebwagen, Grubenlokomotiven und ähnliche Fahrzeuge. Im Betrieb von Unterseeboten, die auf kurze Zeit sehr hoher Stromenergie bedürfen, steht der Edisonzelle ein weites Gebiet offen. Sie eignet sich ferner für Villen- und Kleinbeleuchtung,

für tragbare Scheinwerfer, kleine Telefon- und Telegraphenbetriebe u. s. w. Je billiger der Strom, je größer die elektrische und mechanische Beanspruchung der Zelle, desto günstiger liegen die Verhältnisse für die Anwendung des Edisonakkumulators. Für den Fall einer Automobilbatterie läßt sich der Vergleich mit der Bleizelle in folgender Weise darstellen:

Bedeutet für ein Automobil von vorgeschriebener Leistung

Bb	Preis der Bleibatterie
Be	„ „ Edisonbatterie
K	„ „ einer Batterieladung
F	„ „ Elektrolytfüllung der Edisonbatterie
$\eta_b$	Energienutzeffekt der Bleizelle
$\eta_e$	„ „ Edisonzelle

und beträgt die Lebensdauer der Bleizelle 200 Entladungen (die der Edisonzelle ist mehr als 1000 Entladungen), so werden sich in der Regel nach einer gewissen Anzahl von Entladungen, die mit  $N$  bezeichnet sei, Blei- und Edisonzelle gleich teuer stellen:

$$N = \frac{Be}{0,005 (Bb - F) + \left( \frac{1}{\eta_b} - \frac{1}{\eta_e} \right) K}$$

Hierbei ist angenommen, daß der Elektrolyt der Edisonzelle alle 200 Ladungen erneuert wird.

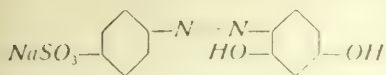
Bei weiterem Betrieb müßte sich dann die Edisonzelle billiger stellen, wenn sie ihre Kapazität beibehält.

Gegenwärtig wird der größte Teil der Edisonakkumulatoren in Amerika hergestellt. In Europa wird die Zelle gegenwärtig von der DEUTSCHEN EDISONAKKUMULATOREN-COMP. in Berlin gebaut. Die Jahresproduktion ist gegenüber derjenigen an Bleiakkumulatoren noch gering und nicht genau bekannt.

W. D. Treadwell.

<sup>1</sup> Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Hartgummiteile, die zu Isolationszwecken verwendet werden, durch einen Auskochprozeß mittels verdünnter Kalilauge tunlichst vom Schwefel zu befreien. Der verwendete Hartgummi enthält etwa 1% anorganische Bestandteile und beträchtliche Mengen organischer Füllmasse.

**Akmegeleb** (*Leonhardt*), saurer Azofarbstoff aus Sulfamilsäure und Resorcin; 1875 von *GRIESS* erfunden (*B. 11*, 2195). Braunes Pulver, das ein rötliches Gelb auf Wolle und Seide färbt.



*Ristenpart.*

**Akremninseife** (*CHEM. WERKE VORM. DR. ZERBE*, Freiburg i. Br.). Mit Fenchel und Anisöl parfümierte, Alkalipolysulfide enthaltende Natronseife, die beim Waschen  $H_2S$  abgibt. Schutzmittel gegen Bleivergiftungen; das an den Händen der betreffenden Arbeiter etc. anhaftende Blei wird in unlösliches und unschädliches Schwefelblei übergeführt.

*Zernik.*

**Alaninquecksilber**, Hydrargyrum aminopropionicum,



farblose, wasserlösliche Nadeln; s. Z. subcutan gegen Lues empfohlen. Veraltet.

*Zernik.*

**Alapurin** = *Adeps ianae purissimus*; s. Wollfett.

*Zernik.*

**Alaune** s. Aluminiumverbindungen.

**Albacide** (*CHEM. INSTITUT L. W. GANS*, Frankfurt a. M.) heißen Eiweißstoffe, die Chlor, Jod oder Brom intramolekular gebunden halten.

Chloralbacid, ein gelbliches Pulver, enthält 3% Chlor; löslich in Wasser. Angeblich gewonnen durch saure Spaltung von Chloreiweiß. In Dosen von 0,5–1 g mehrmals täglich als Ersatz der Salzsäure empfohlen.

Bromalbacid enthält 6% Brom, ist unlöslich in Wasser. In Dosen von 0,5 g als Ersatz der Bromalkalien.

Jodalbacid mit 10% Jod, ist wasserlöslich. In Dosen von 1 g mehrmals täglich als Ersatz von Jodalkalien. Angeblich gewonnen durch alkalische Spaltung von jodiertem Eiweiß; S-frei.

Die Albacide haben keine therapeutische Bedeutung mehr

*Zernik.*

**Albargin** (*M. L. B.*), eine Verbindung der Gelatose mit Silbernitrat, wird nach *D. R. P.* 141967 und 141792 in der Weise gewonnen, daß man die wässrige Lösung der Gelatosen neutralisiert, mit Silbernitratlösung oder anderen Silbersalzen (gelöst oder in feiner Verteilung) versetzt und dann eindampft oder die Silberverbindung mit Alkohol oder Äther ausfällt. Schwach gelb gefärbtes Pulver, sehr leicht in Wasser löslich; die Lösungen reagieren neutral. Enthält 15% Silber = 23,6%  $AgNO_3$  „maskiert“, d. h., nicht durch  $HCl$  oder  $H_2S$  fällbar. Im Jahre 1901 eingeführt. In 0,1–0,2% igen Lösungen zu Einspritzungen an Stelle von Silbernitrat empfohlen.

*Zernik.*

**Albin** (*PEARSON & CO.*, Hamburg), Zahnpasta, die annähernd 2%  $H_2O_2$  in einer aus Gips und wenig Tragant bestehenden, mit Anisöl parfümierten Grundlage enthält. Von beschränkter Haltbarkeit.

*Zernik.*

**Alboferrin** (*DR. FRITZ* und *DR. SACHSSE*, Wien), Eiseneiweißpräparat mit angeblich 0,68%  $Fe$ , 0,32%  $P$ , 90,14% Eiweiß. Hellbraunes Pulver ohne Geruch und Geschmack, leicht löslich in Wasser. Veraltet.

*Zernik.*

**Albulactin** (*J. A. v. WÜLFING*, Berlin), salzartige, neutrale Verbindung aus Natriumhydroxyd und Lactalbumin, erhalten nach *D. R. P.* 210130, indem man das getrocknete und entfettete Lactalbumin in überschüssigem Alkali auflöst, mit Säure fällt und den gefällten Niederschlag in einer bestimmten Menge Natronlauge löst, so daß 1 kg trockenes Lactalbumin ca. 26 g  $NaOH$  entspricht, und die so erhaltene neutrale Lösung bei mäßiger Wärme zum Trocknen bringt. Empfohlen als Zusatz zur Milch, um sie der Muttermilch ähnlicher zu machen.

*Zernik.*

**Albumin** s. Eiweiß.

**Albuminpapier** s. Photographische Papiere.

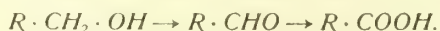
**Albumosenseife** (SCHWANEN-APOTHEKE, Hamburg), dargestellt nach D. R. P. 183187, ist eine crèmeartige, mit Olivenöl überfettete, neutrale Grundseife mit einem Zusatz eines neutralen, Alkali bindenden Casein-Albumosenpräparats. Wegen dieser Fähigkeit, Alkali zu binden, werden die Albumosenseifen als reizlos auch für empfindliche Haut empfohlen (von UNNA u. a.). Im Handel auch mit verschiedenen medikamentösen Zusätzen. Zernik.

**Alcarnose** (Riedel), Nährpräparat, aus Albumosen des Fleisches und des Gemüses, Kohlehydraten und Extraktivstoffen bestehend. Veraltet. Zernik.

**Alcho**, angebliches Aluminiumcarbonat mit 40–45 % Al und 8–9 % CO<sub>2</sub>. Kreidiges, weißes Pulver, als Adstringens empfohlen, blieb ohne Bedeutung (vgl. GAWALOWSKI, Ph. P. 1905, 405). Zernik.

**Alcuenta** (CHEM. FABRIK HELFENBERG), wasserlösliche, nicht fettende Salbengrundlagen, deren wesentliche Bestandteile ca. 30 % Spiritus, Kaliseife und Natronseife sind. Im Handel mit 33 1/3 % Quecksilber, 10 % Jodkalium, 30 % Salicylsäure. Zernik.

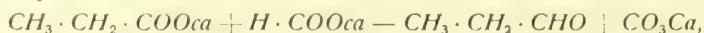
**Aldehyde** stellen eine Gruppe sehr reaktionsfähiger Verbindungen dar, von denen viele in der Technik der organischen Produkte eine wichtige Rolle spielen. Die Aldehyde enthalten als charakteristische Gruppe das Radikal  $-CH:O$ , das aus der primären Alkoholgruppe  $-CH_2 \cdot OH$  (s. d.) durch Aboxydation von 2 Wasserstoffatomen entstehen kann. Auf diese Bildungsweise deutet auch der Name „Aldehyd“, abgekürzt aus „Alkohol dehydrogenatus“. Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in die Carbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl über, sie sind also die Zwischenstufen zwischen diesen und den Alkoholen:



Die Nomenklatur der Aldehyde wird abgeleitet von den zugehörigen Säuren, also heißt Acetaldehyd der zur Essigsäure gehörige Aldehyd (Äthylaldehyd dafür zu sagen ist falsch), Propionaldehyd der Aldehyd der Propionsäure, Benzaldehyd der der Benzoesäure etc. Nach der Genfer Nomenklatur wird der Name eines Aldehyds aus dem Namen des zugehörigen Kohlenwasserstoffes durch das Anhängsel -al gebildet, z. B. Äthanal:  $CH_3 \cdot CHO$ .

Einige Aldehyde kommen in der Natur vor, so der Caprylaldehyd (Octanal), der Pelargonaldehyd (Nonanal vgl. Riechstoffe); andere können leicht aus Naturprodukten gewonnen werden. Auch Aldehyde der aromatischen Reihe sind zum Teil Naturprodukte, so der Cuminaldehyd (Kümmelöl) und der Zimtaldehyd (im Zimtöl).

Künstlich darstellen lassen sich die Aldehyde nach verschiedenen Verfahren. Das erste beruht auf der gemäßigten Oxydation von primären Alkoholen (s. o.). Nach diesem Verfahren wird z. B. Formaldehyd (s. d.) hergestellt. Das zweite besteht in der trockenen Destillation eines gleichmolekularen Gemisches der Calciumsalze der Ameisensäure und einer Säure der Fettreihe, wobei sich nach folgender Gleichung Aldehyde bilden:



jedoch wird diese Methode nicht technisch ausgeführt.

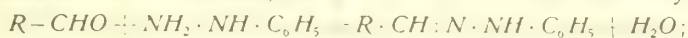
Ferner erhält man Aldehyde durch Addition von Wasser an Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe bei Gegenwart von Quecksilbersalzen:  $CH \equiv CH \rightarrow CH_3 \cdot COH$ ; näheres darüber s. unter Acetaldehyd. Und endlich lassen sich endständig

dihalogenierte Kohlenwasserstoffe  $R \cdot CHCl_2$  mit heißem Wasser (event. in Gegenwart von  $PbO$ ) in Aldehyde verwandeln, wobei als Zwischenprodukt ein Hydrat anzunehmen ist:



In der aromatischen Reihe genügt meist der Eintritt eines Halogenatoms in die Methylgruppe; so läßt sich Benzaldehyd (s. d.) aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit wässrigem Blei- oder Kupferniträt gewinnen, jedoch ist dieses Verfahren veraltet. Speziellere Methoden, z. B. für die Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden und Alkylaminobenzaldehyden s. Benzaldehyd.

Die Aldehyde sind sehr reaktionsfähige Körper, durch ihre leichte Oxydierbarkeit wirken sie als Reduktionsmittel, sie neigen sehr zu Additionsreaktionen, indem sie an das Carbonyl  $CO$  der Aldehydgruppe Addenden anlagern; sie lassen sich z. B. aus Gemischen leicht durch Behandeln mit Natriumbisulfit isolieren, wobei sich die im Wasser lösliche Sulfosäure:  $R - CH < \begin{smallmatrix} OH \\ SO_3Na \end{smallmatrix}$  bildet. Zum Nachweis der Aldehyde dienen ihre Kondensationsprodukte mit stickstoffhaltigen Verbindungen, die unter Wasseraustritt sich bilden, so z. B. das Produkt mit Phenylhydrazin:



in analoger Weise lassen sich Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid u. a. verwenden. Über einzelne Aldehyde, die für die Technik besonders wichtig sind, s. Acetaldehyd, Benzaldehyd, Chloral, Formaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd, ferner auch Methylal, Acetal, Acrolein und Riechstoffe.

F. Sachs.

**Aldoform** ist eine Formaldehydseifenlösung mit 10%  $HCHO$ ; vgl. Lysoform.

Zernik.

**Aldogen** ist eine zur Raumdesinfektion empfohlene Mischung von 20 T Chlorkalk mit 10 T. Formaldehyd und 30 T. Wasser.

Zernik.

**Aleptontabletten** (CHEM. FABRIK HELFENBERG), Eisenmangantabletten, als billiger Ersatz für die betreffenden Liquores gedacht. P-Aleptontabletten enthalten kolloidales Eisenmanganpeptonat, S-Aleptontabletten ebensolches Eisenmangan-saccharat, mit Schokolade vermischt.

Zernik.

**Aleudrin** (Dr. B. BECKMANN, G. m. b. H., Berlin), Carbaminsäureester des  $\alpha\alpha$ -Dichlorisopropylalkohols. Weiße, geruchlose Krystalle von bitterem Geschmack. *Schmelzp.* 82°. Kaum löslich in Wasser, zu 2% löslich in mit 2% Glycerin versetztem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in fetten Ölen. 1912 als Einschläferungsmittel und Sedativum eingeführt; blieb ohne größere Bedeutung. Dosis 0,5–1 g.

Zernik.

**Aleuronat**, Kleberpräparate, als Nahrungsmittel für Diabetiker empfohlen; s. a. Eiweiß.

Zernik.

**Alexipon** ist Acetylsäureäthylester.

Zernik.

**Alfa** (Esparto) s. Strohzeilstoff.

**Alfenid**, s. Neusilber.

Oberhoffer.

**Alformin** (MAX ELB, G. m. b. H., Dresden), basisch ameisensaure Tonerde-lösung mit rund 15%  $Al_2(OH)_2(HCOO)_4$ . 1906 als Ersatz des Liq. Alumin. acet. empfohlen; veraltet (vgl. *Ap. Z.* 1909, Nr. 9).

Zernik.

**Algarobilla** s. Gerbstoffe.

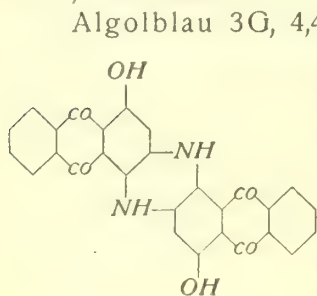
**Alginioide** werden die Metallsalze bzw. Alkaloidsalze der aus Laminaria erhaltenen Alginsäure genannt, die ohne therapeutische Bedeutung blieben.

Zernik.

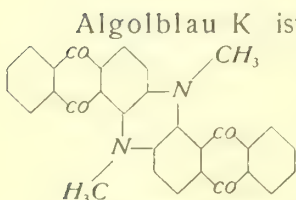
**Algolfarben (Bayer)** sind Küpenfarbstoffe, die wegen ihrer meist vorzüglichen Alkali-, Wasch-, Säure-, Chlor- und Lichtechtheit in der Echtfärberei von Baumwolle, Leinen und Kunstseide eine große Rolle spielen. Sie lassen sich in zwei Klassen einteilen: die der linken Hälfte des Spektrums angehörigen werden aus der Hydrosulfitnatronlaugeküpe fast sämtlich kalt unter Zusatz von Salz und mit nur 0,2–5 *ccm* Natronlauge 30° Bé. pro 1 l Flotte gefärbt. Die der rechten Hälfte des Spektrums angehörigen Farben werden dagegen meist bei 40–60° warm, ohne Salzzusatz, und mit 15–20 *ccm* Natronlauge 30° Bé. pro 1 l Flotte gefärbt. Dieses Zusammentreffen von Farbe und Färbeweise ist natürlich zufällig und wird in Wirklichkeit bedingt durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Farbstoffgruppen.

Sollen Farbstoffe aus beiden Gruppen miteinander aus einer Küpe gefärbt werden, so wird ein Teil der für die zweite Gruppe z. B. nötigen Natronlauge durch Wasserglas ersetzt. So verwendet man z. B. für eine Kombinationsfärbung aus 10% Algolblau CF i. T. und 10% Algolgelb R i. T. anstatt der für Blau allein erforderlichen 15 *ccm* Natronlauge 30° Bé. auf 1 l Flotte nur 7,5 *ccm* und setzt dafür noch 20 *ccm* Wasserglas hinzu.

**Algolblau C**, CF ist Dibromindanthren. Die Küpe ist blau und färbt ein klares, lichtechtes Blau.

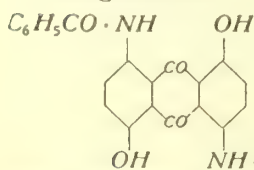


**Algolblau 3G**, 4,4'-Dioxyindanthren. Es wird nach dem *D. R. P.* 193121 (*Friedländer 9*, 783) dargestellt, indem 10 *kg* 1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon mit 2 *kg* Kupferpulver, 3 *kg* Ätznatron und 100 *kg* Naphthalin zehn Stunden auf 210 bis 220° erhitzt werden. Der Farbstoff ist als dunkelblauer Teig im Handel und färbt aus seiner blauen Küpe ein klares grünstichiges Blau auf Baumwolle, das in seiner Echtheit, abgesehen von der geringeren Chlorechtheit, Algolblau CF ebenbürtig ist.

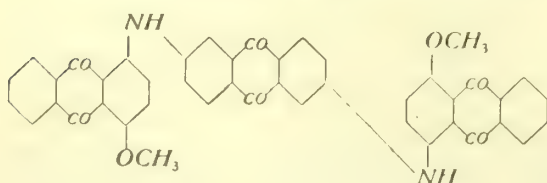


**Algolblau K** ist N-Dimethylindanthren. Es wird nach dem *D. R. P.* 158287 dargestellt. Das blaue Pulver liefert bei der Reduktion eine dunkelbraune Küpe, auf der ausnahmsweise auf kaltem Wege zarte bis volle Blau gefärbt und daher auch durch Kombination mit Algolgelb 3G lebhaftes Grün erzielt werden können.

**Algolblau 3R** ist Dibenzoyldiaminoanthrarufin. Es wird hergestellt durch Benzoylierung von Diaminoanthrarufin nach dem *D. R. P.* 225232 (*Friedländer 9*, 1197). Die Küpe ist rotbraun gefärbt und liefert kalt oder warm gefärbt rotstichigeres Blau als das vorige. In Kombination mit Algolrot wird es gern für Flieder- und Pflaumenblau benutzt. Mit Substraten gemischt, findet es als Pigmentfarbstoff Verwendung. Die Lichtechtheit ist die gleiche wie bei dem vorigen, die Chlor- und übrigen Echtheiten sind noch besser.



**Algolbordeaux B** ist 4,4'-Dimethoxy-di- $\alpha$ -anthrachinonyl-2, 6-diaminoanthra-



chinon. Es wird nach dem *D. R. P.* 216668 (*Friedländer 9*, 763) dargestellt, indem 50 T. 1, 4-Amino-methoxyanthrachinon mit 25 T. 2, 6-Dichloranthrachinon, 4 T. Kupferchlorür, 25 T. entwässertem Natriumacetat und 300 T. Naphthalin sechs Stunden auf 210–220°

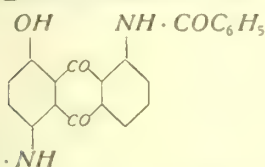
erhitzt werden. Der Farbstoff kommt als braunes Pulver oder Teig in den Handel und färbt aus braunroter Küpe kalt ein licht-, wasch- und chlor-echtes Bordeaux.

**Algolbraun B** Teig wird wahrscheinlich nach dem *D. R. P.* 226879, durch Alkalipolysulfidschmelze von Mercaptanen, bzw. Disulfiden des Anthrachinons als schwarzbrauner Teig erhalten, der aus violettbrauner Küpe ein ziemlich chlorenchtes Gelbbraun auf Baumwolle färbt.

Die Marken G und R, 1912, sind zwei weitere einheitliche Küpenfarbstoffe und gehören zur Klasse des Algogelbs; sie lassen sich sowohl kalt als auch bei 60° färben und sind gut wasch-, säure-, chlor- und lichteht (*LEHNES Färbertztg.* 1912, 219 und 505). Für Baumwolle, Leinen und Seide.

**Algolbrillantorange FR** in Teig ist vermutlich Benzoyl-1, 2, 4-triaminoanthrachinon und wird nach dem *D. R. P.* 225232 [1908] als orangeroter Teig gewonnen, der aus der orangeroten Hydrosulfittküpe kalt gefärbt, ein reines, feuriges Orange färbt, das heiß gefärbt, etwas stumpfer ausfällt. Der Farbstoff ist für den Kattundruck sehr geeignet und dann mit Rongalit CL ätzbar.

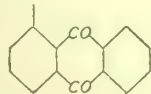
**Algolbrillantrot 2B** in Teig [1911] ist Dibenzoyl-1, 5-diamino-8-oxyanthrachinon und wird nach dem *D. R. P.* 213500 [1908] dargestellt, indem man durch Eintragen von 10 kg 1,5-Dibenzoyldiaminoanthrachinon in 200 kg rauchende Schwefelsäure von 5% Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur die Hydroxylgruppe in 8-Stellung einführt. Dunkelroter Teig, der sich rotbraun mit violetter Blume verküpt und kalt ein klares Rot färbt, das mit Rongalit CL ätzbar ist. In Verbindung mit dem vorigen dient es als Ersatz für Türkischrot. Auch für Seide sowie im Kattundruck mit Rongalit C und Natronlauge.



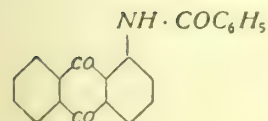
**Algolbrillantviolett 2B-Teig** entspricht Algoblau 3R, während die Marke R-Teig [1911] vermutlich Succinyldiaminoanthrarufin ist. Der violette, krystallinische Teig färbt aus braunroter Küpe kalt oder 60° warm ein klares Violett auf Baumwolle, Leinen und Seide, das wasch-, licht- und chlorecht ist und sich mit Rongalit CL ätzen läßt, daher auch für Kattundruck gut geeignet ist.

**Algogelb 3G-Teig (Bayer)** ist Succinyl- $\alpha$ -aminoanthrachinon. Der Farbstoff wird nach *D. R. P.* 210019 und 212436 dargestellt, indem 22 kg  $\alpha$ -Aminoanthrachinon mit 12 kg Bernsteinsäure und 100 kg Nitrobenzol bis zur Lösung gekocht werden (*Friedländer 9*, 750 und 751). Er färbt aus gelbroter Hydrosulfittküpe kalt das echteste Gelb auf Baumwolle.

3GL [1913], etwas rotstichiger, sonst von gleichen Eigenschaften wie das vorige.

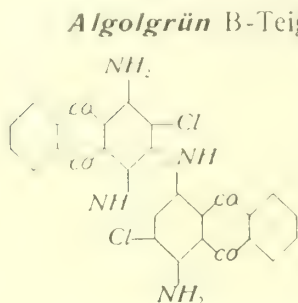


R-Teig ist Dibenzoyl-1, 5-diaminoanthrachinon. Der Farbstoff färbt aus violetter Hydrosulfittküpe kalt ein klares Gelb von ähnlichen Echtheitseigenschaften wie das vorige. Auch im Kattundruck und auf Wolle verwendet. *D. R. P.* 213473 (*Friedländer 9*, 748).



WG-Teig ist Benzoyl-1-aminoanthrachinon. Darstellung nach *D. R. P.* 225232 (*Friedländer 9*, 1197). Färbt aus roter Hydrosulfittküpe Baumwolle gelb.

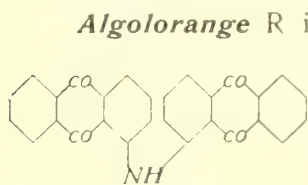
**Algolgrau** B, 2B, werden vermutlich nach dem *D. R. P.* 213501 (*Friedländer* 9, 781) durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfid, auf nitrierte  $\alpha\alpha$ -Anthrime dargestellt und liefern aus der rotbraunen Hydrosulfitküpe kalt gefärbt echte Grautöne auf Baumwolle und Seide.



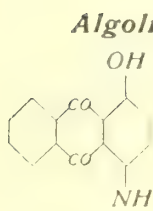
**Algolgrün** B-Teig, Indanthrenfarbstoff aus 2,3-Dichlor-1,4-diaminoanthrachinon, dargestellt nach *D. R. P.* 193121 (*Friedländer* 9, 783) durch Einwirkung von Kupferpulver in geschmolzenem Naphthalin. Färbt aus blaugrüner Hydrosulfitküpe ein echtes Grünblau auf Baumwolle, das aber nicht chlorbeständig ist.

**Algolkorinth** R-Teig wird nach *D. R. P.* 228992 hergestellt und färbt aus der braunroten Hydrosulfitküpe in der Kälte Flieder- und Heliotroptöne auf Baumwolle, Leinen und Seide von vorzüglicher Echtheit.

**Algololive** R-Teig wird nach den *D. R. P.* 225232, 228992, 239544 (*Friedländer* 9, 1197) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dibenzoyl-p, p-diamino-2- $\alpha'$ -dianthrachinonimid hergestellt und färbt aus dunkelbrauner Hydrosulfitküpe mit violetter Blume kalt und bei 60° Reseda- und Olivetöne auf Baumwolle, Leinen und Seide von vorzüglicher Echtheit. Der Farbstoff läßt sich auf Baumwolle mit Rongalit C in Natronlauge drucken und mit Rongalit CL ätzen.

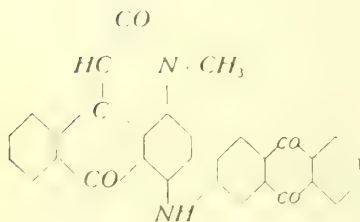


**Algolorange** R ist  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dianthrachinonylamin und wird nach dem *D. R. P.* 174699 [1905] (*Friedländer* 8, 365) erhalten durch Kondensation von 2-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon und nach *D. R. P.* 208845 [1908] (*Friedländer* 9, 847) verküpt. Aus dieser roten Küpe wird Baumwolle gut egal und absolut echt angefärbt.



**Algolorosa** R-Teig und -Pulver ist Benzoyl-4-amino-1-oxyanthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225232 [1908] (*Friedländer* 9, 1197) dargestellt durch Benzoylierung von 4-Amino-1-oxyanthrachinon. Aus der gelbroten Hydrosulfitküpe färbt ein blautichiges Rosa auf Baumwolle und Seide, chlor- und licht-, aber mäßig seifen- und nicht kochecht.

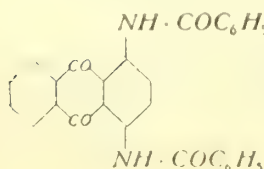
**Algolrot** B ist  $\beta$ -Anthrachinon-2-anthra-N-methylpyridonamin und wird nach *D. R. P.* 194253 [1906] (*Friedländer* 9, 758) wie folgt dargestellt:



1. 1-Chloranthrachinon + Methylamin gibt 1-Methylaminoanthrachinon. — 2. Acetylierung der Aminogruppe. — 3. Kondensieren zu N-Methylanthrachinonpyridon. — 4. Bromieren in der 4-Stellung. — 5. Umsetzung mit 2-Aminoanthrachinon. Färbt aus gelbroter Hydrosulfitküpe Baumwolle rosa

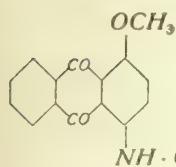
Die Marken FF und R extra entsprechen Algolbrillantrot 2B-Teig.

5G-Teig ist dagegen Dibenzoyl-1, 4-diaminoanthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225232 [1908] (*Friedländer* 9, 1197) dargestellt; es färbt aus violetter Hydrosulfitküpe ein ziegelrotes Scharlach auf Baumwolle und Seide, chlor- licht- und kochecht.

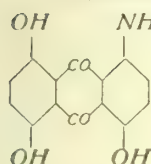


2G i. T. [1913] dient für echte Lachs- und Scharlachtöne auf Baumwolle, Kunstseide und unbeschwerte Seide. Letztere Färbung hält die Wasserstoffsuperoxydbleiche aus.

**Algolscharlach G** ist Benzoyl-1-amino-4-methoxy-anthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225232 [1908] (*Friedländer* 9, 1197) hergestellt. Es ist als Pulver im Handel und färbt aus der gelbroten Hydrosulfitküpe Baumwolle, Seide und Kunstseide wasch-, licht- und chlorecht scharlach. Auch im Kattundruck  $\text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$  verwendet.



**Algolviolett B-Teig**, 1910, ist Benzoyl-1-amino-4, 5, 8-trioxyanthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225232 (*Friedländer* 9, 1197) dargestellt. Es färbt aus braunroter Hydrosulfitküpe kalt ein klares, echtes Violett auf Baumwolle und Seide. Auch in direktem Druck verwendet und mit Rongalit CL ätzbar.



*Ristenpart.*

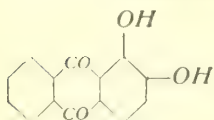
**Alizarin**, 1, 2-Dioxyanthrachinon, ist ein Farbstoff, der im Jahre 1826 von COLIN und ROBIQUET aus dem Krapp (s. u. Farbstoffe, natürliche) isoliert wurde. Der Krapp führte in der Levante den Namen Lizari oder Alizari, wovon dann Alizarin abgeleitet wurde. Im reinen, krystallisierten Zustande bildet es glasglänzende rote Prismen oder Nadeln, die bei  $289^\circ$  schmelzen. In Alkohol und Äther ist es leicht, in Wasser wenig, aber nach Zusatz von Alkalien leicht mit blauvioletter Farbe löslich. 100 T. Wasser lösen bei  $100^\circ$  0,034 T. Alizarin. Mit der Erforschung seiner Konstitution haben sich viele Chemiker beschäftigt (vgl. G. SCHULTZ „Chemie des Steinkohlenteers“ II, 250 [1901]), bis es im Jahre 1868 GRAEBE und LIEBERMANN (*B.* 1, 49 [1868]) durch ihre bahnbrechenden Untersuchungen gelang, die Konstitution des Alizarins festzustellen. Mit Hilfe der BAEYER-Methode, aromatische Verbindungen durch Zinkstaub zu reduzieren, gelang es den Forschern, die Muttersubstanz des Alizarins herzustellen, die sich als identisch mit dem Anthracen erwies. Sie legten dem Alizarin die auch von STRECKER ermittelte Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$  zu grunde und sprachen, gestützt auf die Ähnlichkeit seiner physikalischen Eigenschaften mit denen der Chloroxynaphthalinsäure und des Oxynaphthochinons, das Alizarin als Bioxyanthrachinon an. Im gleichen Jahre (*F. P.* vom 14. Dezember 1868) gelang es auch GRAEBE und LIEBERMANN, das Alizarin synthetisch aus Anthracen resp. Anthrachinon aufzubauen (*B.* 2, 14, 332 [1869]). Sie führten das Anthrachinon durch Behandeln mit Brom erst in Dibromanthrachinon über und stellten daraus durch Erhitzen mit konz. Kalilauge Alizarin her. Diese Synthese war auch das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffes und erregte selbstverständlich das größte Aufsehen, jedoch ließ sich diese Methode technisch nicht gut durchführen. Auch das verbesserte Verfahren (Anthracen  $\rightarrow$  Dibromanthracen  $\rightarrow$  Tetrabromid  $\rightarrow$  Tetrabromanthracen  $\rightarrow$  Dibromanthrachinon) wurde verlassen, als es CARO (*B.* 45, 2003 [1912]) in Gemeinschaft mit GRAEBE und LIEBERMANN gelang, Anthrachinon zu sulfurieren und aus der Anthrachinonsulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien Alizarin herzustellen. Dieses Verfahren wurde am 25. Juni 1869 in England zum Patent angemeldet (*E. P.* 1936 [1869]); einen Tag später reichte W. H. PERKIN eine Anmeldung ein, die genau das gleiche Verfahren zum Gegenstand hatte. In Preußen wurde auffälligerweise die Patentierung von der technischen Deputation für Handel und Gewerbe verweigert. Nach den Angaben der Festschrift der *M. L. B.* hat Dr. RIESER daselbst schon im April 1869 die gleiche

Reaktion gefunden und am 18. Mai 1869 bei dem Höchster Amtsgericht deponiert. Nach den Angaben von GRAEBE und LIEBERMANN kam aber die Fabrikation erst 1871 zu stande (*Färbr. Ztg.* 1904, 287). Auf der Wiener Ausstellung im Jahre 1873 hatten Alizarin ausgestellt und wurden prämiert: *M. L. B.* sowie Gebr. GESSERT, Elberfeld.

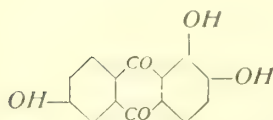
#### Handelsmarken.

Im Handel bedeutet Alizarin einen Sammelnamen, unter dem einerseits eine Reihe von färbenden Bestandteilen (etwa 4%) der Krappwurzel, andererseits drei bis vier künstlich dargestellte, vom Anthrachinon sich ableitende Farbstoffe zusammengefaßt werden. Von den letzteren unterscheidet man hauptsächlich drei einheitliche Handelstypen:

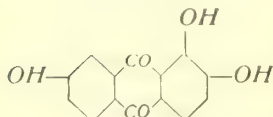
1. Alizarin VI (*BASF*), 1e (*Bayer*), Nr. I (*M. L. B.*) = 1, 2-Dioxyanthrachinon, das eigentliche Alizarin, auch im Krapp enthalten.



2. Alizarin GI, RG (*BASF*), VG, XG, XGG (*Bayer*), SDG (*M. L. B.*) = 1, 2, 6-Trioxanthrachinon, das Flavopurpurin (s. auch Anthrachinon).



3. Alizarin SX, GD (*BASF*), RF, WR (*Bayer*), RX (*M. L. B.*) = 1, 2, 7-Trioxanthrachinon, das Isopurpurin (s. auch Anthrachinon).



Alle drei sind im Wasser so gut wie unlöslich und kommen daher als 20-, seltener als 40% ige Pasten in den Handel. Für den Export z. B. nach Indien werden auch gewisse Marken mit Stärke versetzt und eingetrocknet. Die erhaltenen Stücke („lumps“) werden im Bestimmungsland in Wasser gebracht, wodurch sie aufquellen und zu einem feinen Brei zerfallen. Russische Färbereien kaufen die reinen, trockenen Pulver, die sie in Natronlauge auflösen und mit Salzsäure wieder ausfällen. Aus der Dickflüssigkeit des Teiges läßt sich kein Schluß ziehen auf einen größeren oder geringeren Gehalt an Farbstoff, da die Paste unter der Einwirkung ganz geringer Mengen Säuren oder Kochsalz sich verdickt, durch die Gegenwart ganz geringer Mengen Alkalien aber dünnflüssiger wird. Hier hilft nur eine Trockenbestimmung bei 100°.

Das eigentliche Alizarin löst sich in Natronlauge am blaustichigsten. Flavopurpurin gibt eine rotviolette Lösung, Isopurpurin steht in der Mitte. Auf Grund dieser Reaktion kann man annähernd feststellen, in welchem Verhältnis die drei Typen in den vielfachen Handelsmarken gemischt sind. Nachstehend sind die Mischungen der einzelnen Farbenfabriken angeführt, von Blaustich nach Gelbstich geordnet:

*BASF*: V 2 bl., WB, V 2a gelbl., V 2, V 3, WR, GF, GFX, GFV, RA, GG;

*Bayer*: IIAB, IIA, RX, IIAG, IIIAG, IGG, IIGG, WRB, RVT, RAN, RIIIG, RA, RAG, RAB, IIIG;

*M. L. B.*: 2a bl., 2 A, 2 AG, 2 AW, 2 BW, 1 W, 2 W, 3 W, 2 RG, 3 GW, 4 NB, 4 NG, 5 F, GG.

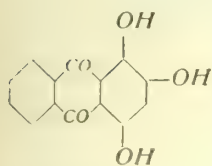
Die Kenntnis der Zusammensetzung derartiger Mischungen ist von Wichtigkeit, da dieser Blau- bzw. Gelbstich den in der Türkischrotfärberei angewandten

entsprechenden Tonerdelacken der drei Typen ebenfalls zukommt (s. Alizarinfärberei).

Seltener gebraucht werden die orangen Zinn-, bordeauxfarbigen Chrom- und violetten Eisen-Lacke, mehr noch in der Druckerei als in der Färberei.

Ganz geringe Bedeutung wegen seines höheren Preises hat

4. Alizarin Nr. 6 (*M. L. B.*), 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon, das Purpurin. Es findet sich im Krapp natürlich vor und wird durch Oxydation von Alizarin mit Braunstein und Schwefelsäure künstlich hergestellt. Es wird ganz wenig im Baumwolldruck zur Erzeugung bläulicher Rosas von mäßiger Lichtechtheit gebraucht. Auch zeigt seine Auflösung in Natronlauge die Eigentümlichkeit, unter der Einwirkung von Licht und Luft sich in Phthalsäure zu zersetzen.

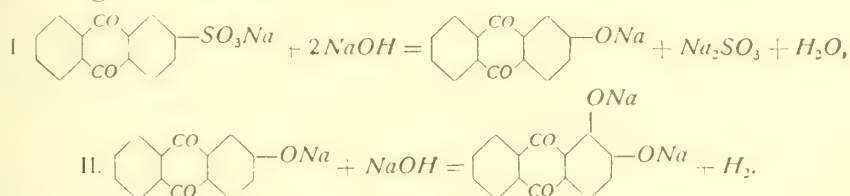


Der Name Alizarin kehrt auch wieder in einer Reihe anderer Farbstoffe, welche, ohne mit dem angeführten eigentlichen Alizarin identisch zu sein, sich in ihrer Anwendungsweise an das Alizarin anschließen (vgl. Alizarinfärberei).

### Technische Herstellung des Alizarins.

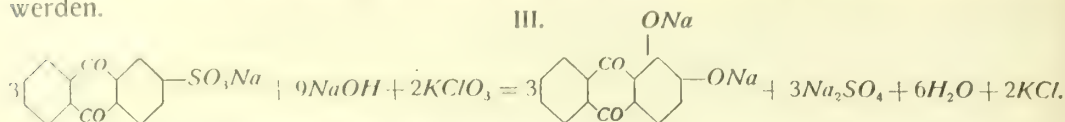
Wie oben erwähnt, war in der Sulfurierung des Anthrachinons und der Verschmelzung der Sulfosäure mit Alkalien ein technisch gangbarer Weg zur Alizarindarstellung gegeben. Bei dem genaueren Studium dieses Vorganges erkannte man, daß es die Monosulfosäure ist, die Alizarin liefert, während die Disulfosäuren Flavo- und Isopurpurin geben. Seither ist natürlich das Bestreben darauf gerichtet, die Sulfurierung so zu leiten, daß man hauptsächlich die Monosulfosäure erhält. Aber die Sulfurierung, die anfangs mit der gewöhnlichen Schwefelsäure oder der Nordhäuser vorgenommen wurde, bot nicht geringe Schwierigkeiten, weil man mit der Temperatur bis auf 270° gehen mußte. Deshalb bedeutete es einen großen Fortschritt, als J. J. KOCH (1873) in der Alizarinfabrik von GESSERT in Elberfeld die rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt einfuhrte, womit die Sulfurierung bei niedriger Temperatur möglich wurde.

Bei der Verschmelzung der Monosulfosäure mit Ätznatron ist der Reaktionsverlauf der folgende:



In der ersten Phase erfolgt Abspaltung der Sulfogruppe und Bildung von Oxyanthrachinonnatrium, das bei der weiteren Einwirkung von Natriumhydroxyd in Alizarinnatrium übergeht. Wenn man die Verschmelzung ohne Zusatz von Oxydationsmitteln vornimmt, wie es die obigen Formeln zum Ausdruck bringen und wie es in den ersten Jahren der Alizarinfabrikation geschehen ist, so sollte freier Wasserstoff auftreten. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern der Wasserstoff wirkt reduzierend teils auf das Ausgangsmaterial, teils auf das gebildete Alizarin, dieses zu Monooxyanthrachinon oder in Leukoverbindungen überführend. Letztere wurden allerdings wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, da die Schmelzen im Anfange in offenen Kesseln ausgeführt wurden. Erst im Jahre 1873 wurden diese von J. J. KOCH durch Druckkessel ersetzt und den Schmelzen Oxydations-

mittel wie Kaliumchlorat oder Salpeter zugesetzt, wodurch das Verfahren derartig verbessert wurde, daß aus 100 T. Anthrachinon ca. 100–115 T. Alizarin gewonnen werden.



Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Alizarins dient technisches Anthracen, das ca. 40–50% Rein-Anthracen enthält und als solches von der Teerdestillation geliefert wird (vgl. Anthracen).

### Reinigung des Anthracens.

Bei der früheren Arbeitsweise wurde auf einen hohen Reinheitsgrad des Anthracens kein Gewicht gelegt; man brachte es vielmehr vor der Oxydation nur in eine feine Verteilung, wozu anfangs Kugelmühlen in Gebrauch waren, an deren Stelle später die Sublimation mit Wasserdampf trat. Dann wurde oxydiert und nun erst das so gewonnene Rohanthrachinon gereinigt. Dies gelang verhältnismäßig einfach durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100–130°. Dadurch werden nämlich die Verunreinigungen sulfuriert und wasserlöslich, während das Anthrachinon nicht angegriffen wird, so daß es durch Wasser wieder abgeschieden werden kann. Um es durch eine allmähliche Abscheidung in kristallinischer und leicht filtrierbarer Form zu erhalten, wurde die schwefelsaure Lösung Wasserdämpfen ausgesetzt und auf diese Weise verdünnt.

Heute ist dieser Weg verlassen, denn es ist vorteilhafter, von einem reinen, wenigstens 95% igen Anthracen auszugehen und dieses zu oxydieren.

Die Reinigung des Rohanthracens erfolgt jetzt hauptsächlich nach dem erloschenen *D. R. P.* 42053 mittels Pyridinbasen. Sie wird in einem doppelwandigen, durch Dampf zu erwärmenden Kessel vorgenommen, der mit Rührwerk, Druckluft-Zuleitungsrohr und mit einem Ablaßrohr versehen ist, das mit einer Nutsche in Verbindung steht. Zum Einfüllen des Pyridins dient ein Rohr, das zu den Pyridinlagerkesseln führt, die entweder in dem Fabrikraum selbst feuersicher eingelagert sind oder sich außerhalb befinden. Durch ein Mannloch des Deckels füllt man 3000 kg Rohanthracen ein und läßt 5000 l Rohpyridin zulaufen, stellt den Dampf an und erwärmt unter Rühren auf 100°. Nachdem man 2 Stunden diese Temperatur innegehalten hat, stellt man den Dampf ab und läßt unter Köhlen mit Wasser vollständig erkalten. Unter fortgesetztem Rühren wird hierauf die Mischung auf die Nutsche gedrückt. Diese ist mit einem Deckel verschließbar, um das Austreten der lästigen Pyridindämpfe zu verhindern, und mit einem verstellbaren Gleitrührwerk versehen.

Aus der Nutsche kommt das Anthracen wieder in den Kessel zurück und wird nun mit 5000 l frisch destilliertem Pyridin nochmals auf 100° erwärmt. Für die erste Reinigung verwendet man gewöhnlich ein Pyridin, das man bereits zu einer zweiten Reinigung benutzt hatte, und destilliert es dann ab. Die Destillation kann mit direkter Feuerung geschehen. Steht einem jedoch gespannter Dampf zur Verfügung, so wird man der größeren Sicherheit wegen diesen zur Heizung nehmen und entweder eine Destillierblase mit Doppelboden oder mit eingelegter Heizschlange wählen.

Nach dieser zweimaligen Behandlung kommt das Anthracen in die Vakuumtrockner. Es enthält, so wie es von der Nutsche kommt, noch 25–30% Pyridin<sup>1</sup>. Dieses muß natürlich aufgefangen werden, was dadurch geschieht, daß die Schieberluftpumpe der Trockner mit einem Schwefelsäureturm verbunden ist. Letzterer ist von einem automatischen Montejus bedient, das die Schwefelsäure zunächst auf einen Verteiler drückt, von wo sie in den Turm und über seine Füllung (Tonkörper) hinabrieselt. Die unten eintretenden Pyridindämpfe werden so von der Schwefelsäure vollständig absorbiert. Von Zeit zu Zeit entnimmt man dem Montejus Proben. Ist die Schwefelsäure verbraucht, so wird aus ihr das Pyridin mit Natronlauge abgeschieden. 100 T. Rohanthracen (45%) ergeben so nach dieser Reinigung ca. 50 T. Anthracen von 88–92% Reingehalt.

Es wird hierauf einer Sublimation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Gußeiserne Kessel oder flachere guß- oder schmiedeeiserne Pfannen von 1500 mm l. Ø und 600 mm zyl. Höhe werden über direktem Feuer erhitzt. In die Pfanne führt das Dampfrohr des Überhitzers, das sich in der Höhe des Austrittsstutzens kranzförmig an die innere Kesselwand anlegt. Der Austrittsstutzen ist mit einem knieförmig abgelenkten Kondensrohr verbunden, in dem die Dämpfe mit einem feinen

<sup>1</sup> Viel vorteilhafter wäre es zweifellos, wenn man es noch vor dem Trocknen durch eine hydraulische Presse schicken würde, um es so vom größten Teil des Pyridins und der darin gelösten Verunreinigungen zu befreien.

Wasserregen zusammentreffen und kondensiert werden. Der Überhitzer befindet sich entweder innerhalb der Kesselanlage und ist dann zwischen Röhrenelement und Oberkessel eingebaut, oder aber er wird getrennt von dem Kessel und direkt neben den Sublimationspfannen aufgestellt. In beiden Fällen besteht er zumeist aus nahtlosen Stahlröhren mit außerhalb der Feuerzüge liegenden Verbindungsstellen, seltener aus Doppelröhren, von denen die inneren aus Guß-, die äußeren aus Schmiedeeisen bestehen. Pro 1  $qm$  Heizfläche und Stunde können bei direkter Feuerung 300  $kg$  Dampf um ca. 200° überhitzt werden, wobei ganz trockener Dampf vorausgesetzt ist. Man wird jedoch auch wegen besserer Ausnutzung des Brennstoffes die Heizfläche größer wählen. Für eine Tagesproduktion von etwa 500  $kg$  Anthrachinon sind ca. 40  $qm$  Heizfläche erforderlich. Zu berücksichtigen ist noch, daß bei dem vom Kessel getrennten Überhitzer der Dampf vor Eintritt in ihn einen Kondensopf zu passieren hat.

Das in die Pfanne A eingetragene Anthracen wird auf 250° gebracht, worauf man den überhitzten Dampf von 300° eintreten läßt. Das sublimierte Anthracen läuft mit dem Kondenswasser in einen Kasten J, der innen mit Kaliko überspannt ist. Das Anthracen wird dadurch zurückgehalten, während das Wasser durch einen Siebboden abläuft. Der Hauptzweck der Sublimation ist, das Anthracen durch die Wasserkondensation in die für die nachfolgende Oxydation erforderliche feine Verteilung zu bringen. Kugelmühlen sind vollständig ungenügend.

Über die Analyse des Anthracens s. Anthracen.

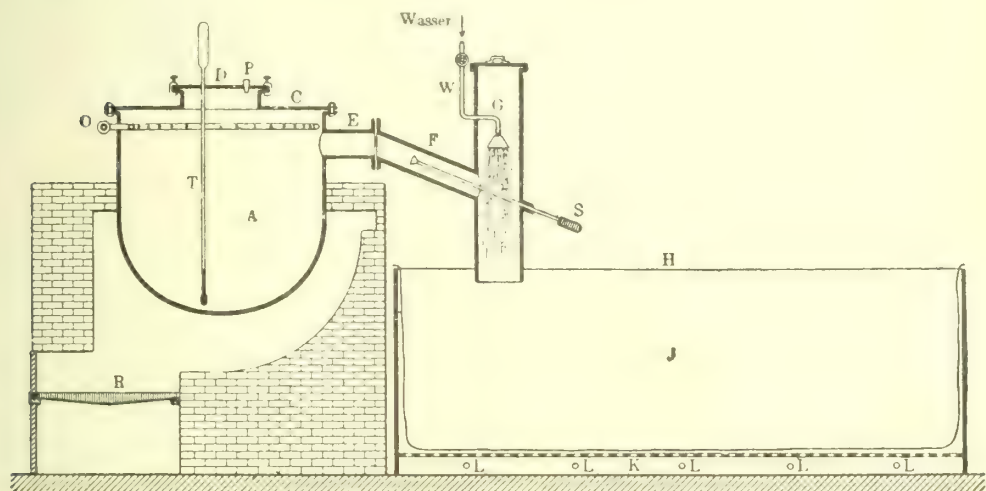


Abb. 88. Apparat für die Reinigung von Anthracen nach GNEHM

### Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon.

Anthracen wird mit Natriumbichromat und Schwefelsäure oxydiert. Die hierbei abfallende Chromlauge kann elektrolytisch oxydiert werden, wie dies nachstehend beschrieben ist, oder aus der Lauge wird Chromoxyd hergestellt und dieses entweder in Chromalaun oder in Bichromat übergeführt (vgl. Chrom). Die Oxydation selbst wird in großen Bottichen von 10–12  $cbm$  vorgenommen. Sie sind innen verbleit und entweder aus Eisen, in diesem Falle dann außen von einer Wärmeisolierung umgeben, oder besser aus Holz. Sie führen ein Planetenrührwerk, und für die Erwärmung ist eine Heizschlange aus Blei vorgesehen.

Man trägt 150  $kg$  Anthracen ein und gibt 3–4  $cbm$  Wasser hinzu. Nachdem man auf 75° vorgewärmt hat, läßt man unter stetem Rühren und weiterem Erhitzen bis auf 95° die Chromlauge in einem nicht zu starken Strahl zufließen. Erforderlich sind hierzu 2  $cbm$  einer Lauge, die im 1 100  $g$   $CrO_3$  und 250–300  $g$  Schwefelsäure enthält. Hat man nicht genügend verdünnt oder die Chromsäure zu schnell hinzugegeben, so tritt zuweilen starkes Schäumen auf. Die Operation dauert 12–16 St. Um sich zuvor zu überzeugen, ob die Oxydation beendet ist, nimmt man eine Probe heraus, saugt das Chinon ab, wäscht es und bringt es in ein kleines Schälchen, das man über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis die Masse zusammensintert und zu schmelzen beginnt. Dann geht man aus der Flamme heraus und läßt erkalten. Hierbei überzieht sich die Masse mit dem charakteristischen Sublimat des Anthrachinons in Form feiner Nadelchen. Ist die Oxydation noch nicht beendet, so verrät sich dies sofort dem auch nicht geübten Auge durch die glitzernden Blättchen des Anthracens, die innerhalb der Nadeln in größerer oder geringerer Anzahl zu sehen sind. In einem solchen Falle kocht man noch weiter und fügt noch Chromatlösung hinzu, falls alles  $CrO_3$  bereits verbraucht ist. Die Titration von  $CrO_3$  in der Lauge geschieht durch eine Ferrosulfatlösung. Ein Überschuß an Ferrosalz wird durch eine Tüpfelprobe mit Ferricyankaliumlösung erkannt.

Das fertige Anthrachinon wird mit der Lauge in ein Druckgefäß abgelassen, von da in die Pressen geleitet und ausgewaschen. Die Chromlauge und Waschwasser werden gesammelt und in einem Vakuumverdampfer zur ursprünglichen Konzentration eingedampft.

Der Vakuumverdampfer ist in Hartblei ausgeführt, 1900 mm Durchmesser, 1700 mm Zargenhöhe, 540 mm Bodentiefe, 1100 mm Höhe des oberen konischen Teiles, mit Dom von 400 mm Durchmesser und besitzt eine Heizfläche von ca. 25 qm aus Hartbleirohr für eine Verdampfung von 12000 l Wasser in 24 Stunden.

Die Lauge kommt aus dem Verdampfer zur elektrolytischen Regenerierung in die Bäder.

Das Anthrachinon wird sublimiert. Die Apparatur zur Sublimation des Anthrachinons ist im allgemeinen die gleiche wie die des Anthracens. Die direkte Erhitzung der Pfannen hat jedoch hier größere Verluste zur Folge; man benutzt daher mit Vorteil Pfannen, die ebenso wie die Sulfurierungs- und Schmelzkessel mit hochüberhitztem Druckwasser erwärmt werden, eine Heizung, die eine genaue Regulierung ermöglicht und wirtschaftlicher ist als eine solche mit überhitztem Dampf. Zur Kondensation wurden früher große geräumige Kammern angebracht. Zum Austritt des nicht kondensierten Dampfes war das Dach zum Teil offen, aber mit Tuch überspannt, und dieses wurde ev. noch berieselt. Vor dem Austritt hatten die Dämpfe noch einige Prellwände zu passieren. Einfacher und weniger Raum beanspruchend ist eine Wasserkondensation wie bei Anthracen.

### Elektrolytische Regeneration der Chromlauge.

Die Oxydation von Chromoxydverbindungen in saurer Lösung wurde bereits im Jahre 1886 von F. FITZ-GERALD<sup>1</sup> vorgenommen, u. zw. unter Benutzung von Bleianoden. Eine nicht zu umgehende Bedingung ist hierbei die Trennung der Kathoden vom Anodenraum durch ein Diaphragma. Ohne ein solches ist eine Oxydation der großen Stromverluste wegen praktisch nicht durchführbar; auch eine noch so kleine Stromdichte an der Anode gegenüber einer äußerst hohen an der Kathode wird kein brauchbares Ergebnis liefern. Elektrolysiert man nun schwefelsaure Lösungen, die durch ein Diaphragma getrennt sind, so tritt durch die Wanderung von  $SO_4$ -Ionen aus dem Kathoden- in den Anodenraum eine Anreicherung des anodischen und eine Verarmung des kathodischen Elektrolyten an Schwefelsäure ein. Um jedoch in ununterbrochener Folge die Chromlauge abwechselnd durch Anthracen reduzieren und durch den Strom oxydieren zu können, muß diese Konzentrationsverschiebung entweder ausgeglichen oder vermieden werden.

Der erste Weg ist von LE BLANC und REISENEGGER (*D. R. P.* 103860) beschritten worden. Die durch Anthracen reduzierte Chromlauge wird zunächst durch die Kathodenräume der Bäder geleitet. Während des Durchlaufens verliert sie an Schwefelsäure. Nach dem Verlassen der Kathodenräume tritt sie aber selbst in die Anodenseite der Bäder ein, wird hier oxydiert und gewinnt gleichzeitig die zuvor verlorene Schwefelsäure zurück.

Von DARMSSTAEDTER rührt ein Verfahren her (*D. R. P.* 117949), und ähnlich diesem ist ein englisches Patent (*E. P.* 19029 [1900]), wonach die Konzentrationsverschiebung durch Diffusion ausgeglichen werden soll. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist aber viel zu gering, um einen Ausgleich zu schaffen. LE BLANC sagt in seiner angeführten Monographie, „daß die Anwendung dieser Idee auf den vorliegenden Fall wie die Faust aufs Auge paßt“ und weiterhin „insgesamt muß also das Verfahren als unbrauchbar gekennzeichnet werden“. Letzteres gilt auch von einem zweiten Verfahren DARMSSTAEDTERS (*D. R. P.* 109012), u. zw. der schlechten Ausbeuten wegen. Es ist dies bedauerlich insofern, als die Austüftung sehr einfach wäre. Das Verfahren besteht darin,

<sup>1</sup> *E. P.* 5542 (1886); siehe auch die Monographie von LE BLANC „Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen.“

daß man das Anthracen selbst in den Elektrolyten gibt, der aus einer Lösung von Chromsulfat und Schwefelsäure besteht. Das Chromsulfat wirkt hierbei nur als Sauerstoffüberträger und gibt den Sauerstoff sofort an die zu oxydierende Substanz (Anthracen oder Naphthalin) wieder ab. Diaphragmen wären hierbei nach der Patentbeschreibung nicht nötig.

Ein anderes Patent ist das der CHEMISCHEN FABRIK BUCKAU. Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Chromsulfatlauge zu Chromsäure, gekennzeichnet dadurch, daß eine Trennung von Anoden- und Kathodenlauge nicht erfolgt und eine Reduktion der entstehenden Chromsäure durch den an der Kathode entstehenden Wasserstoff durch Zusatz von schwefelsauren oder essigsauren Alkalien oder eines Gemisches beider Substanzen vermieden wird“ Es braucht wohl nicht erst gesagt zu werden, daß dieser Zusatz nicht den geringsten Einfluß auf die Reduktion der entstehenden Chromsäure ausübt und ebenso wenig das Kathodenpotential erniedrigt, wie es in der Patenterklärung heißt. Dagegen ist das Natriumacetat unbedingt wegzulassen, weil es, ganz abgesehen von den vollständig zwecklosen Stromverlusten, die Anodenplatten in kurzer Zeit zerstört<sup>1</sup>.

Außer dem *M. L. B.-LE BLANC*-Verfahren kommt praktisch noch folgendes Verfahren in Betracht. Die Kathoden, welche die Form von Stäben haben, werden direkt mit einem Asbestdiaphragma umgeben. Es besteht aus einem möglichst dichten Gewebe aus dem blauen Asbest („Capasbest“), mit welchem die säurebeständigeren Kathoden umwickelt werden. Dadurch fällt also der Kathodenraum fort und die Konzentrationsverschiebung ist dadurch vermieden. Da stark schwefelsaure Lösungen dem Asbest sehr schädlich sind, so sucht man die Leitfähigkeit statt durch einen Überschuß an Schwefelsäure durch Zusatz von Natriumsulfat zu erhöhen, von dem man noch eine zweite gute Wirkung erhofft, nämlich die Ausbildung einer Chromhydroxydschicht innerhalb des Asbestgewebes, die nach FÖRSTER selbst als Diaphragma wirkt. Es sei dabei erinnert an die Anwendung desselben Kunstgriffes bei einer Methode der Alkalichlorat-Elektrolyse.

Die Bäder sind Bleikästen (1,2 m hoch, 1 m lang und 0,4 m breit), stehen in einem Gerüst aus Band- und  $\Gamma$ -Eisen. Auf dem oberen Rand des Kastens liegen zunächst vier Längsschienen aus Kupfer die durch eine Querschienen verbunden sind. Sie tragen die vier Blei-Anodenplatten von 0,8 qm Fläche. Des ungehinderten Verkehrs der Lauge wegen sind die Platten mehrfach geschlitzt. Zwischen diesen Platten sind drei Reihen je von 6 Kathodenstäben von 25–30 mm Durchmesser aus Hartblei. Die drei Schienen, welche die Kathodenstäbe tragen, liegen auf Querschienen von starkem Glas, die ihrerseits wieder auf den Längsschienen der Anodenzuführungen ruhen. Die Spannung der Bäder beträgt bei 30–40° und 500 Amp. ca. 3,5 Volt. Die Ausbeute ist etwa 70%, solange die Asbestdiaphragmen gut gedichtet sind. Sie hängt aber auch wesentlich davon ab, wie hoch man oxydiert. Es lohnt sich nicht, mehr als 85% des vorhandenen Chromoxydes zu oxydieren. In die Kostenberechnung kann man demnach 400 KW.-St. für 100 kg  $\text{CrO}_3$  einsetzen.

Eine den tatsächlichen Verhältnissen wohl nahe kommende Berechnung des Stromverbrauches pro 100 kg Anthrachinon ist folgende: Angenommen, man erhält so viel Anthrachinon, als man Anthracen (ca. 96%) zur Oxydation brachte, ferner angenommen, man braucht zur Oxydation von 100 kg Anthracen 200 kg Bichromat (theoretisch 167,4) also 120%, so entspricht das bei 3,6 Volt Spannung 388 KW.-St. bei 100% Stromausbeute; bei 70% 554,3 KW.-St. Die Zahl der aufzustellenden Bäder wäre demnach bei 500 Amp. Stromdurchgang 13 für eine Tagesproduktion von 100 kg Anthrachinon.

Einen Nachteil hat die oben beschriebene Anordnung der Elektroden. Wenn man einem Kathodenstab eine Anodenplatte gegenüberstellt, so wird die Anoden-

<sup>1</sup> Eine Erklärung hierfür findet man in der Besprechung der Formierung von Akkumulatorenplatten in „Die Akkumulatoren“ von DOLEZALEK.

stromdichte, selbst wenn die Platte noch so groß ist, nicht über ein gewisses Maß verringert. Denn die Stromlinien breiten sich ja nicht über die ganze Platte aus, sondern suchen den kürzesten Weg und weichen von diesem nur so weit ab, als die Spannung auf dem kürzesten Wege infolge der hohen Dichte gleich groß ist derjenigen auf dem weiteren Wege der Abweichung. Eine konzentrische Anordnung der Elektroden wäre also in diesem Falle vorzuziehen.

Will man dem Höchster Verfahren, das dem oberen ganz entschieden überlegen ist, die gleiche Bädergröße zu grunde legen, so wäre seine Ausführung etwa folgende:

Jedes Bad ist durch zwei Längswände dreiteilig. Der mittlere Teil, der Kathodenraum, ist 20 cm breit, also doppelt so breit als die beiden seitlichen Anodenräume. In beide Scheidewände sind je zwei Tondiaphragmaplatten eingelassen, vor denen beiderseits die Elektrodenbleiplatten zu hängen kommen. Die beiden Anodenräume sind durch ein an der einen äußeren Querwand des Bades schräg von oben nach unten verlaufendes Rohr verbunden. Es ergibt sich von selbst, daß zum Durchlaufen der Länge von 1,7 qm haben, ebenso die Diaphragmen und Kathoden. Der Stromverbrauch für 100 kg  $\text{CrO}_3$  wird im Durchschnitt mit 350 KW-St. angegeben, so daß bei 3,5 Volt Spannung die Stromausbeute 80 % beträgt.

Die Spannung beträgt nach der Angabe von LE BLANC (*D. P. a., B.* 56229 [9. Dez. 1911]) bei einer Stromdichte von 0,03 qcm kaum 3,5 Volt bei etwa 50°. Bei einem Stromdurchgang von 500 Amp. durch ein Bad von angegebener Größe müssen also die Anodenplatten eines Bades insgesamt eine Fläche von 1,7 qm haben, ebenso die Diaphragmen und Kathoden. Der Stromverbrauch für 100 kg  $\text{CrO}_3$  wird im Durchschnitt mit 350 KW-St. angegeben, so daß bei 3,5 Volt Spannung die Stromausbeute 80 % beträgt.

### Sulfurierung des Anthrachinons.

Die Sulfurierung wird in Rührwerkapparaten vorgenommen, die aus besonders säurebeständigem Guß hergestellt sind. Bewährt und gut eingeführt sind in der Technik solche, deren Erhitzung mit hochüberhitztem Druckwasser vorgenommen werden, System PASCHKE FREDERKING von OPITZ & KLOTZ, Leipzig. Sie haben einen Durchmesser von 1165 mm und 1235 mm lichte Höhe. Der Deckel hat ein Mannloch, trägt das Rührwerk, das Druckleitungsrohr, sowie das Eintauchrohr des Thermometers. Letzteres ist mit einer Temperatur-Selbstregistriervorrichtung versehen.

Man trägt nun ein, um ein konkretes Beispiel anzuführen: 300 kg Anthrachinon, wie es nach dem Trocknen aus der Sublimation kommt, und 200 kg Rückchinon (mit diesem Namen wird das Anthrachinon belegt, welches unangegriffen von der Sulfurierung zurückgewonnen wird), dann 400 kg Oleum 20 %  $\text{SO}_3$  und 200 kg Oleum 60 %  $\text{SO}_3$ . Die Temperatur wird 8 Stunden auf 145° gehalten. Man kann auch zunächst nur die Hälfte der obigen Oleummenge eintragen, 3–4 Stunden erhitzen und dann in ein oder zwei Partien die andere Hälfte zugeben.

Noch vor dem Erkalten wird die Reaktionsmasse unter fortgesetztem Rühren in einen ausgebleiten Kasten gedrückt, in dem sich  $1\frac{1}{2}$ –2 cbm Wasser befinden. Man verdünnt dann weiter auf ca. 5 cbm, wobei man durch direkten Dampf einige Zeit erwärmt. Unangegriffen bleiben in der Presse 80–120 kg Anthrachinon zurück. Die abfiltrierte Lauge wird mit 85 kg Soda versetzt. Sie bleibt jedoch noch stark sauer, denn diese Menge entspricht nur ungefähr  $\frac{3}{8}$  der gesamten freien Säure. Das „Silbersalz“ ist aber schwer löslich und scheidet sich daher bereits in dieser Verdünnung zum Teil ab. Zur weiteren Abscheidung wird die Lauge im Vakuumverdampfer auf 22–23° B $\text{é}$ . (heiß gemessen) eingedampft. Unterhalb des Verdampfers befindet sich zum Ablassen seines Inhaltes ein Rührwerkessel mit Doppelmantel behufs Wasserkühlung, der gleichzeitig als Montejus dient. Von hier wird das Silbersalz mit seiner Mutterlauge nach dem Erkalten in die Pressen gedrückt. Nach dem Pressen wird es mit einer verdünnten Kochsalzlösung, in der es unlöslich ist, gewaschen. Die Ausbeute beträgt 450–500 kg (trocken).

Für die meisten Blaustichmarken ist dieses Silbersalz genügend rein und bedarf keiner weiteren Reinigung. Die Mutterlauge des Silbersalzes, welche hauptsächlich Anthrachinon-2, 6- und -2, 7-disulfosäure enthält, wird mit Kalk neutralisiert. Nach dem Abpressen des gefällten Gipses wird der überschüssige Kalk mit Soda gefällt bzw. die Kalksalze der Disulfosäuren in die Natriumsalze übergeführt. Die Lösung, die zuvor dunkelbraun war, nimmt hierbei eine tiefkirschrote Farbe an. Durch Einleiten von Dampf läßt man einige Zeit kochen, filtriert dann ab und dampft in Vakuumverdampfern ein, bis sich von den beiden Salzen das schwerer lösliche der 2, 6-Disulfosäure abgeschieden hat. Ist eine Trennung von Flavo- und Anthrapurpurin

bzw. der beiden entsprechenden 2, 6- und 2, 7-Disulfosäuren beabsichtigt, so filtriert man ab und verschmilzt getrennt. Ist dies nicht der Fall, so läßt man die eingeengte Mischung, deren Trockengehalt 25 – 28 % beträgt, aus dem Verdampfer in ein Druckgefäß ab, von wo sie direkt in den Schmelzkessel gelangt.

### Verschmelzung der Anthrachinonsulfosäure.<sup>1</sup>

Diese Umwandlung wird in liegenden, mit Rührwerk versehenen und mit überhitztem Wasser geheizten Kesseln<sup>1</sup> ausgeführt (vgl. Abb. 89).

Ihr Gehalt beträgt ca. 3550 l, u. zw. haben sie eine Länge von 2000 mm und einen lichten Durchmesser von 1400 mm und bestehen aus Gußeisen mit ca. 100 m in den Mantel eingegossenen Heizrohrschlangen. Der schmiedeeiserne Dom hat einen Durchmesser von 600 mm und ist 500 mm hoch. Der Kessel ist auf 12 Atm. geprüft. Das Rührwerk besteht aus einer vierkantigen Rührwerkswelle mit ausgedrehten Lagerzapfen und einer aus Flacheisen rechts und links gewundenen Spirale und dem Vorgelege.

Vor näherem Eingehen in den Schmelzprozeß muß hier hervorgehoben werden, daß die Alizarinfabrikation ein weiches, vor allem anderen aber ein eisenfreies

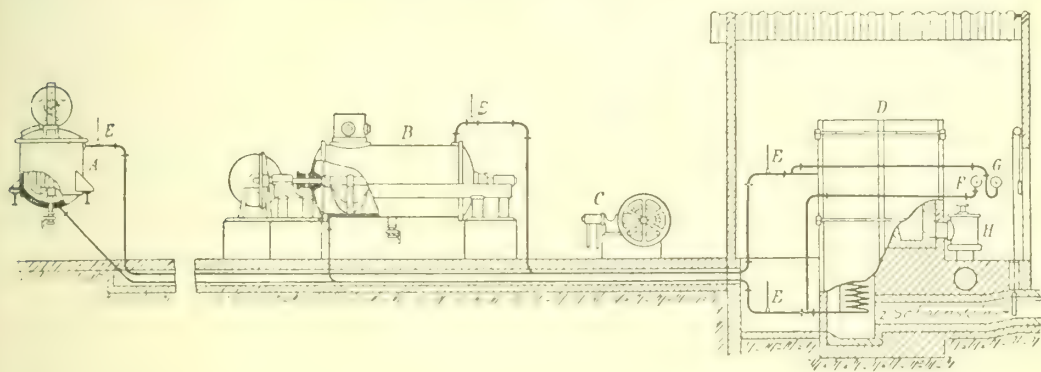


Abb. 89. Sulfurierungs- und Schmelzkessel

(OPITZ & KLOTZ, G. m. b. H., Leipzig).

*A* Sulfurierungskessel für Anthrachinon; *B* Schmelzkessel für Anthrachinonsulfosäure; *C* Zirkulationspumpe; *D* Heißwasserofen; *E* Thermometer; *F* Manometer; *G* Schreibthermometer; *H* Gasregulierventil.

Wasser erfordert. Selbst ein geringer Eisengehalt würde das Wasser hierzu untauglich machen, weil das mit ihm erhaltene Alizarin nicht die rein gelbe Farbe zeigt, sondern durch die Kalkeisenlacke mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Am nächstliegenden wäre es, Brüdenwasser zu verwenden, aber das ist keineswegs immer vollständig eisenfrei, im Gegenteil führt es sehr häufig aus den verschiedenen Apparaten und Leitungen Eisen mit sich, was zu berücksichtigen ist. Hat man durch irgend ein Versehen, beispielsweise dadurch, daß die Verbleiung der Fällbottiche schadhaft geworden ist, ein derartig mißglücktes Alizarin erhalten, so wäre ein nochmaliges Auflösen in Alkali zwecklos, denn auch die zweite Fällung wäre nicht besser. Man trägt dann unter Aufkochen in die Fällung Salzsäure und ebensoviel Kaliumchlorat ein, bis Aufhellung erfolgt. Diese Chlorbehandlung muß aber mit Vorsicht vorgenommen werden, um nicht beträchtliche Mengen von Alizarin selbst zu zerstören.

Die Verschmelzung des Silbersalzes soll nachstehendes Beispiel eines Ansatzes veranschaulichen.

625 kg Silbersalz (66,4 %) = 415 kg,  
1,687 cbm Natronlauge 45° B $\acute{e}$ . = 1030 kg NaOH,  
125 kg Salpeter.

<sup>1</sup> Die Anordnung der Heizelemente ist aus obiger Abbildung wegen der starken Verkleinerung nicht ersichtlich. Vgl. darüber Abdampfen, Abb. Nr. 32.

Auf 100 T. Silbersalz kommen also  
 250 T. Natriumhydroxyd und  
 30 T. Salpeter.

Man füllt erst die Natronlauge und den Salpeter in den Schmelzkessel ein, erwärmt auf ca.  $125^{\circ}$  und trägt dann erst das Silbersalz ein. Nun steigert man die Temperatur auf  $180^{\circ}$  wobei der Druck 4–4,5 *Atm.* beträgt. Nach 36–48 Stunden ist gewöhnlich alle Monosulfosäure in Alizarin übergeführt, wovon man sich überzeugt, indem man eine herausgenommene Probe mit Kalkmilch kocht und das vom Alizarin-Kalklack befreite Filtrat ansäuert. Ist die Schmelze noch nicht beendet, so scheidet sich Oxyanthrachinon in gelben Flocken ab. Die fertige Schmelze wird in einen Kasten gedrückt. Unter diesem befinden sich die größeren, innen verbleiten Behälter, in denen die Ausscheidung vorgenommen wird. Die Schmelze wird partienweise in diese größeren Behälter abgelassen, dort bis auf  $6^{\circ}$  *Bé.* verdünnt, durch direkten Dampf erwärmt und die Fällung heiß durch Schwefelsäure  $60^{\circ}$  vorgenommen.

Für „Alizarin extrablau“ wird die verdünnte Alkalischemelze siedend heiß mit Kalkhydrat versetzt, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit rein roter Farbe abläuft. Der Kalklack des Alizarins wird dann durch Salzsäure zersetzt.

Das Alizarin wird nach der Abscheidung in die Pressen geleitet und dort so lange gewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert. Von den Preßkuchen werden Proben genommen und der Trockengehalt bestimmt. Die Temperatur beim Trocknen der Proben darf nicht höher als  $105^{\circ}$  sein, da sonst Verluste an Alizarin zu befürchten sind. Von dem Gewichte des getrockneten Alizarins wird noch das seines Aschenrückstandes abgezogen.

Zur Herstellung einer 20%igen Paste, in welcher Form das Alizarin zumeist im Handel ist, kommt es nun in das Mischgefäß. Dieses ist aus pitch-pine-Holz mit Rührwerk, dessen Welle entsprechend der Form des Gefäßes horizontal geführt ist. Hier wird das Alizarin mit der berechneten Menge Wasser vermischt. Die so hergestellte 20%ige Paste stellt eine dünne Flüssigkeit dar, deren feiner Niederschlag sich leicht gleichmäßig verteilen läßt. Manche Abnehmer, namentlich im Orient, ziehen dickere Pasten vor. Um solche darzustellen, genügt es,  $\frac{1}{2}$ –1% Kochsalz einzutragen. Es tritt dann die ganz eigenartige Erscheinung ein, daß die dünnflüssige Mischung sofort die Konsistenz einer mäßig dicken Paste annimmt. Die Erscheinung ähnelt sehr dem Aussalzen gewisser kolloidaler Lösungen. Für noch dickere 20%ige Pasten, wie sie namentlich in Indien erwünscht sind, wendet man Verdickungsmittel, wie Glycerin, Melasse, Stärke u. s. w. an.

Zur Herstellung von trockenem Alizarin in Stücken (lumps) verfährt man nach der Vorschrift *M. L. B. (D. R. P. 81230 [1894])*.

1000 *kg* Alizarinpaste von 20% werden mit der berechneten Menge trockener, feingeschlammter Stärke, in ca. 3000 *l* kaltes Wasser eingerührt und unter ständigem Rühren durch eine Filterpresse wieder möglichst vom Wasser befreit. Die Preßkuchen werden anfangs bei niedriger, später bei höherer Temperatur eingetrocknet. Um den gewünschten muscheligen Bruch zu erzielen, muß man ein Verquellen der Stärke vermeiden, das Wasser zunächst durch Pressen unter hohem Druck möglichst entfernen und die Temperatur im Vakuumtrockenschrank nicht über  $60^{\circ}$  halten.

Die Verschmelzung der Anthrachinon-disulfosauren Salze geschieht in derselben Weise wie die des Silbersalzes, nur hält man eine höhere Temperatur ein,  $200$ – $225^{\circ}$ . Die Reaktion kann hierbei so verlaufen, daß sich intermediär die Alizarinsulfosäuren bilden, die dann weiterhin in die Purpurine übergehen; andererseits können aber auch beide Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, bevor noch die dritte Hydroxylgruppe in die  $\alpha$ -Stellung tritt, und in diesem Falle entstehen inter-

mediär die Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure. Während letztere leicht in Isopurpurin übergeführt werden kann, zeigt sich die Anthraflavinsäure sehr träge in der Aufnahme von Sauerstoff, so daß man früher ihre Überführung in Anthrapurpurin überhaupt nicht für möglich hielt (R. SCHMIDT, *J. pr. Ch.* **43**, 236 [1891]). Entgegen dieser Anschauung fanden WEDEKIND u. Co. (*D. R. P.* 194945), daß dies doch eintritt, wenn man die Alkalischmelze mit wesentlich konzentrierterer wässriger Alkalilösung und bei höherer Temperatur ausführt. Sie machen in erster Linie folgende Angabe: 100 T. Anthraflavinsäure, 50 T. Salpeter, 1500 Volumteile Natronlauge vom *Siedep.* 185°, Temperatur 215–225°. Die Folge dieses Patenten waren zwei weitere Patente desselben Gegenstandes von Bayer (*D. R. P.* 205097 und 223103). Diese Firma hält eine Temperatur über 200° und eine so stark konz. Lauge nicht für notwendig, sondern verschmilzt mit 20% iger Natronlauge bei 180–200°. Eines ihrer Beispiele lautet: 25 T. Anthraflavinsäure, 12 T. Natronsalpeter, 700 T. Natronlauge im Druckkessel bei 180–200° (*D. R. P.* 205097 und 223103).

Für die Verschmelzung der Lauge, welche die beiden anthrachinondisulfosauren Salze teils in Lösung, teils in Suspension enthalten, seien folgende Ansätze als Beispiel angegeben.

Beispiel 1.

2 *cbm* der Lauge (Trockengehalt 27,65%)<sup>1</sup> = 553 *kg*,

180 *kg* Salpeter,

1012 *l* Natronlauge 45° *Bé.* (= 618 *kg NaOH*), 3 Trommeln Ätznatron = 795 *kg*.

Beispiel 2.

1850 *l* Lauge = 514 *kg* trocken<sup>1</sup>,

250 *kg* Salpeter,

900 *l* Natronlauge 45° *Bé.* (549,5 *kg NaOH*), 3 Trommeln Ätznatron 795 *kg*.

Auch hier trachtet man, wie bei der Verschmelzung des Silbersalzes, die Temperatur möglichst rasch zu erreichen und erwärmt daher zuerst die Lauge der disulfosauren Salze und die Natronlauge unter Zugabe des Salpeters, bevor man die in den Beispielen angegebenen drei Trommeln Ätznatron hinzugibt. Die Dauer beträgt mindestens 48 Stunden. Die weitere Verarbeitung und Fertigstellung geschieht ganz so, wie beim Alizarin angegeben wurde. Das Flavo- und Anthrapurpurin, bzw. die Mischung beider wird sowohl in Form einer Paste als auch in Stücken als Alizarin-gelbstich in den Handel gebracht, außerdem aber auch einigen Alizarin-Blaustichmarken beigemischt.

Unerläßlich ist es natürlich, von den fertiggestellten Pasten Probeausfärbungen vorzunehmen.

Von der präparierten, d. h. geölten und gebeizten Baumwolle schneidet man sich ein Stück von bestimmter Größe ab und färbt es gewöhnlich mit 8% seines Gewichtes Alizarin 20% unter Hinzugabe einer bestimmten Menge von essigsaurem Kalk, die 1,2% essigsaurer Kalklösung von 18° *Bé.* entspricht. Eine solche Lösung enthält etwa 270 *g* Calciumacetat im Liter. Beträgt das Gewicht des Streifens beispielsweise 2,64 *g*, so wägt man sich 0,2112 Alizarin 20% ab und fügt 25 *ccm* einer Calciumacetatlösung hinzu, die 0,27 *g* im Liter enthält. Der Färbebecher steht in einem Wasserbade. Man färbt erst  $\frac{1}{4}$  Stunde kalt und erwärmt dann allmählich auf 90°. Eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit darf sich auf Zusatz von Alkali nicht mehr violett färben.

Um die in den Gelbstichmarken stets enthaltene (JELLINEK, *B.* **21**, 2524 [1888]) Anthraflavinsäure zu isolieren, gibt WEDEKIND zwei Verfahren an (*D. R. P.* 137948, 140127, 140128); das erste beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Kalksalze der Anthraflavinsäure und des Flavopurpurins. Letzteres geht bei Anwendung von wenig Alkali in Lösung, bei Gegenwart eines großen Überschusses von Alkali wird es ganz unlöslich, das Kalksalz der Anthraflavinsäure verhält sich dagegen gerade umgekehrt. Das zweite Verfahren beruht darauf, daß das anthraflavinsäure Natrium in über-

<sup>1</sup> Der Trockengehalt entspricht nur annähernd dem Gehalt an anthrachinondisulfosaurem Natrium. Die Salze halten hartnäckig 1 Molekül Wasser zurück, das sie erst über 150° abgeben.

schüssiger Natronlauge bei einer Konzentration von 10–12° *Bé.* in der Kälte vollständig unlöslich ist und sich aus einer solchen Lauge quantitativ ausscheidet. Man hat also nach diesem Verfahren die Gelbschmelze nach entsprechender Verdünnung auf 10–12° *Bé.* von dem unlöslichen Natriumsalz der Anthraflavinsäure abzufiltrieren.

Das Jahr 1904 brachte der Alizarinfabrikation die Überraschung einer interessanten Neuerung. Die *BASF* meldete zum Patent (*D. R. P.* 186526; *E. P.* 7398) an ein Verfahren zur direkten Überführung von Anthrachinon in Alizarin, darin bestehend, daß man ersteres mit Alkali unter Zusatz oxydierender Mittel behandelt. Die Vorschrift lautet 20–30 T.  $\text{NaClO}_3$ , 100 T. Wasser, 300 T.  $\text{NaOH} + \text{KOH}$ , 100 T. Anthrachinon, unter Rühren auf ungefähr 200° erhitzt. Merkwürdig genug ist es, daß die oxydierenden Substanzen dieses Verfahrens durch reduzierende ersetzt werden können, wobei die schlechten Ausbeuten des ersten Verfahrens bedeutend verbessert werden sollen. Dieses zweite Verfahren, darin bestehend, daß Anthrachinon mit einer mehr als 50% igen Ätzkalilösung mit oder ohne Zusatz von reduzierenden Substanzen geschmolzen wird, ist von *Bayer* (*D. R. P.* 241806, 245987, *E. P.* 19641) patentiert. Eines der gegebenen Beispiele sagt: „In einem mit Rührwerk versehenen Kessel werden 100 T.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und 200 T. Anthrachinon langsam mit 1200 T. einer heißen 80% igen Ätzalkalilösung (einem Gemisch von Natrium- und Kaliumhydroxyd) gemischt. Die Mischung wird auf ungefähr 200° erhitzt, bis eine Zunahme von Farbstoff nicht mehr stattfindet.“ Beide Verfahren hätten den Vorteil, reines von Purpurinen freies Alizarin zu liefern.

Die Bedeutung des Alizarins für die Färberei liegt in seiner außerordentlich großen Echtheit. Es ist nahezu vollständig lichtecht, absolut seifenecht und unempfindlich gegen fast alle chemischen Reagenzien, gegen Säure, soweit dieselben die Substanz der Cellulose noch nicht angreifen, und gegen ziemlich stark ätzende Alkalien. Es ist auch unempfindlich gegen Chlorkalklösung, vorausgesetzt, daß diese die alkalische Reaktion zeigt, welche ihr im frischen Zustande eigen ist. Dagegen ist Türkisch- und Alizarinrot äußerst empfindlich gegen freies Chlor und Brom sowie gegen freie unterchlorige Säure. Diesen Echtheitsgraden hat das Alizarin den hervorragenden Platz zu verdanken, den es in der Färberei einnimmt. Nichtsdestoweniger kann nicht geleugnet werden, daß es seinen Kulminationspunkt überschritten hat und ein weites Feld seiner Anwendung seinen Konkurrenten hat überlassen müssen, die es jedoch an Echtheit nicht erreichen.<sup>1</sup>

Nach *GEORGIEWICS*<sup>2</sup> sind im Jahre 1888 in Europa 65 t 10% ige Alizarinpaste täglich (das Jahr zu 300 Arbeitstagen angenommen) erzeugt worden und ist die Produktion bis zu Anfang dieses Jahrhunderts nur noch sehr wenig gestiegen. Nachstehende Tabelle veranschaulicht die Ausfuhr Deutschlands von Alizarin (Alizarinrot) innerhalb der Jahre 1901–1912.

Sie betrug in *dz* (100 *kg*) offenbar 20% iger Paste:

Jahr	Menge in 100 <i>kg</i>	Jahr	Menge in 100 <i>kg</i>
1901	100170	1907	57192
1902	98030	1908	49003
1903	91954	1909	62711
1904	90893	1910	62473
1905	93391	1911	51113
1906	62832	1912	59752

<sup>1</sup> F. FELSEN, Das Türkischrot und seine Konkurrenten. Berlin 1911, Verlag für Textilindustrie.

<sup>2</sup> Lehrb. der Farbenchemie, IV. Auflage 1913, 259.

Der Wert der Ausfuhr Deutschlands im Jahre 1912 betrug 9,2 Mill. M. Haupt abnehmer für Alizarinwaren: Britisch-Indien, England und die Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Ein großer Konkurrenzkampf hatte ein bedeutendes Sinken der Alizarinpreise zur Folge, so kostete<sup>1</sup> im Jahre 1870 die 10% ige Paste 13–14 M., im Jahre 1875 nur noch 5,70 M., sank dann 1877 auf 3,50 M., und im April 1881 konnten nur noch 2 M. dafür erlöst werden. Am 15. September 1881 wurde von 7 deutschen und einer englischen Firma die erste Alizarinkonvention geschlossen. Der Konventionspreis war ca. 5,50 M. für 20% ige Ware und sank sofort nach Zerfall der Konvention (8. August 1885) auf 2,50 M. Während 1 kg 20% iges Alizarin 1888 noch 1,60 M. kostete, war der Preis gegen Ende der Neunzigerjahre bei großen Posten schon auf die Hälfte gesunken; so kostete 1900 1 kg 20% iges 0,8–0,9 M. Die zweite Konvention, welche heute noch besteht, und der die Firmen *M. L. B.*, *BASF*, *Bayer* und *BRITISH ALIZ. CO.* angehören (*WEDEKIND u. CO.* liefert an die deutschen Konventionsfirmen, *Griesheim* und *CHEMISCHE FABRIK BUCKAU* gehören der Vereinigung nicht an), setzte die Preise für gewöhnliche Marken auf 1,30 M. für Extramarken auf 1,40 M. fest, sah sich aber gezwungen, dieselben auf 1,05 M. und 1,25 M. herabzusetzen.

**Literatur:** R. GNEHM, *Die Anthracenfarbstoffe*. Braunschweig 1897.

Pohl.

**Alizarinfärberei** ist eine spezifische Beizenfärberei, d. h. die Farbstoffe der Alizingruppe, vor allem Alizarin selbst, ergeben, auf pflanzlicher oder tierischer Faser direkt aufgefärbt, keine brauchbaren Färbungen. Es muß das textile Material vorher gebeizt werden, d. h. mit einem Metalloxyd beladen werden, welches sich dann mit dem Farbstoff zu einem gefärbten Farblack verbindet, der je nach dem Metalloxyd verschiedene Farben aufweisen kann. Die Alizarinfarbstoffe sind daher adjektive Farbstoffe, um sie von den direkt färbenden substantiven Farbstoffen zu unterscheiden. Der Grund, weshalb zu dieser eigentlich umständlichen Färbart gegriffen wird, ist der, daß die Beizenfärbungen zu den allerechtesten gehören, die wir besitzen; sie kommen also für echtfarbige Ware in Betracht. Der auf der Faser erzeugte Lack ist kein einfaches Farbsalz, wie man wohl zunächst vermuten könnte. Dagegen spricht schon seine Säurebeständigkeit; es handelt sich wohl um die Bildung von Komplexsalzen, deren Natur allerdings nicht immer vollkommen aufgeklärt ist, trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete.<sup>2</sup>

Die Beizenfärberei selbst reicht bis ins Altertum hinein und wird bereits von *PINIUS* (*Hist. nat. lb. XXXV. 42*) erwähnt; er beschreibt ganz deutlich das bei den Ägyptern ausgeübte Beiz- und Färbeverfahren und die Erzeugung verschiedener Farben, je nach der verwendeten Beize. Zum Färben wurde auch Krapp verwendet, dessen färbendes Prinzip hauptsächlich aus Alizarin, Analogon und Homologen besteht. Am reichlichsten findet sich das Alizarin in der Färberröte, *rubia tinctorum*, deren gemahlene Wurzel eben als Krapp (franz. *Garance* vom mittelalterlichen *Verancia* [vero = wahr]) in den Handel kam. Der Krapp wurde schon in früher Zeit in der Levante angebaut, und es kam das Produkt unter dem Namen *Lizari* oder *Alizari* nach Italien. Gegen Mitte des 16. Jahrhunderts wurde der Krappbau durch die Holländer eingeführt, später durch Karl V. ins Elsaß und durch Colbert in die Provence gebracht. Er wurde in diesen Ländern ein wichtiger Zweig der Landwirtschaft und eine reiche Erwerbsquelle, was wohl daraus erselien werden kann, daß in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts die jährliche Krapp-

<sup>1</sup> F. ERBAN, *Der Färber und Wäscher*, April 1909.

<sup>2</sup> TSCHUGAEFF, *B.* 38, 2520 [1905]; A. WERNER, *B.* 41, 1062 [1908]; P. PFEIFFER, *B.* 44, 2653 [1911]; E. GRANDMOUGIN, *Ch. Ztg.* 1910, 990.

erzeugung auf ca. 70000 *t* im Werte von 60—70 Millionen Mark geschätzt wurde. Trotzdem die Erzeuger bestrebt waren, ihr Produkt zu verbessern und zu konzentrieren, und eine Reihe konzentrierter Krapppräparate in den Handel brachten, konnte es dem Ansturm des seit 1869 synthetisch hergestellten Alizarins nicht widerstehen, und heute ist der Krappbau nahezu vollständig verschwunden.

Der genaue Verbrauch an Alizarin ist schwer zu bestimmen, da das Alizarin zurzeit in der Farbentechnik auch als Ausgangsmaterial für andere Farbstoffe dient. Im Jahre 1888 wurde die Jahresproduktion auf ca. 2000 *t* im Werte von annähernd 20 Millionen Mark geschätzt. Der Konsum dürfte seitdem kaum gestiegen sein, da die Einführung der direktziehenden roten Farbstoffe und hauptsächlich das Pararo dem Alizarinrot beträchtliche Konkurrenz bereiten. Dagegen ist trotz der Konvention der Preis des Alizarins auf ca. 1,10 M. für 20%ige Ware gefallen; auch hier hat also, wie beim Indigo, die Einführung des synthetischen Produktes eine erhebliche Preisermäßigung zur Folge gehabt.

Die wichtigste Farbe, die mit Alizarin erzeugt wird, ist das Rot auf Tonerdebeize, welches von hervorragender Echtheit und Schönheit ist und als Türkischrot bezeichnet wird. Es war im Orient schon lange bekannt; das Verfahren zu seiner Herstellung wurde in der Mitte des 18. Jahrhunderts von der französischen Regierung angekauft und, wie es scheint, 1747 zuerst in Rouen ausgeführt. Das ursprünglich geheim gehaltene Verfahren wurde durch die zur Einführung zugezogenen griechischen Arbeiter ins Elsaß gebracht und später auch veröffentlicht (1776). So verbreitete sich die Türkischrotfärberei in Frankreich und den angrenzenden Ländern und gelangte auch zu großer Bedeutung in Rußland und England. Charakteristisch für die Erzeugung des Türkischrots ist die Verwendung von Öl als Beize, die vielleicht empirisch gefunden wurde und eine Grundbedingung für die Erzielung lebhafter Töne ist. Das Verfahren hat sich nach der Einführung über ein Jahrhundert nahezu unverändert gehalten, bis mit der Ära des künstlichen Alizarins auch eine vereinfachte Färbeweise Eingang fand. Insbesondere wichtig war die Entdeckung der sulfurierten Öle (Türkischrotöle) durch WUTH und STORCK, und die bald nachher aufgefundene Schnellfärbemethode für Alizarinrot, Neurot genannt, durch H. KOEHLIN. Seitdem ist die Rotfärberei vielfach verändert und insbesondere vereinfacht worden.

Die auf Tonerdebeize erzeugte Farbe ist die wichtigste, aber nicht die einzige Farbe, die mit Alizarin hervorgerufen werden kann; es gibt auf Eisenbeize ein Violett (Eisenlila) und auf Chrom ein Puce (Flohbraun), die ebenfalls Bedeutung haben.

Dann hat sich die Alizarinfärberei auch deshalb erweitert, weil außer dem Alizarin eine Reihe weiterer Alizarinfarbstoffe entdeckt wurden, die sich in Anwendungsweise und Echtheit dem Alizarin anschließen, wie Alizarinorange, Alizarinblau, Alizarinmarron, Anthracenbraun, die Alizarincyanine, Anthracenblau u. s. w. Ferner rechnet man auch zu den Alizarinfarben eine Reihe weiterer Farbstoffe, wie Alizarinschwarz (Naphthazarin), verschiedene Azofarben, wie Alizingelb u. a. m., die chemisch in andere Farbstoffgruppen gehören, in der Anwendungsweise aber zu den Alizarinfarben gerechnet werden müssen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Alizarinfarben war die Echtwollfärberei, und es ist das Verdienst der BASF (BOHN, BRUNCK), hier bahnbrechend gewirkt und in den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts diese Neuerung eingeführt zu haben.<sup>1</sup> Später folgte auch die Anwendung auf Seide.

<sup>1</sup> Vgl. B. 46 368 [1913].

Statt der in Wasser unlöslichen Farbstoffe hat es sich in gewissen Fällen als zweckmäßig erwiesen, die Sulfosäuren, z. B. Alizarinrot S, SW u. s. w., zu gebrauchen, und, statt auf Vorbeize zu färben, durch Nachbeizen zu entwickeln. Auch hier sind dann eine Reihe von Farbstoffen erzeugt worden (Säurealizarinfarben; Anthracen-Chromfarben u. s. w.), die bloß der Färbart nach zu den Alizarinfarben gehören, tatsächlich aber Azofarbstoffe sind. In den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts wurden dann Säurefarben in der Anthrachinonreihe erzeugt, die ohne weitere Behandlung echte Töne liefern, wie die Alizarinsaphirole, Alizarincyaningrün, Alizarincyanole u. s. w.; sie sollen in der Wollfärberei besprochen werden, da ihre Färbart sich nicht wesentlich von den anderen sauren Wollfarbstoffen unterscheidet. Einzelne Alizarinfarbstoffe (Coerulein z. B.) können auch als Küpenfarbstoffe gefärbt werden: es soll aber dieser spezielle Zweig der Färberei an anderer Stelle (s. Färberei) zur Sprache kommen.

Wie aus dieser kurzen Übersicht geschlossen werden kann, ist die Alizarinfärberei ein außerordentlich umfangreiches Gebiet, das die Färberei sämtlicher Gespinnstfasern umfaßt und die Erzeugung fast aller Töne und Farben in echter Ausführung gestattet.

Eine Sonderstellung nimmt die Färberei von Rot auf Baumwolle ein, die eine eingehendere Besprechung verdient.

### I. Alizarinfärberei auf Baumwolle.

**Alizarinrotfärberei.** In der Einleitung ist bereits auf die Wichtigkeit dieser Färbereiart hingewiesen worden, die jetzt noch im allergrößten Umfange durchgeführt wird. An Stelle des alten Türkischrot (Altrot) ist allerdings fast überall das schneller auszuführende Neutrotverfahren getreten; zum Teil wird auch ein gemischtes Rotverfahren gebraucht, das in der Ausführungsart gewissermaßen zwischen beiden liegt. Charakteristisch für das Alizarinrot ist die Verwendung von Ölbeize; der fertige Lack entsteht durch das Zusammentreten von Farbstoff mit Tonerde bei Gegenwart von Öl. Unerläßlich ist außerdem Kalk, mitunter wird auch Zinn eingeführt.

Die Alt- und Neutrotverfahren unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art der Einführung des Öles auf die Faser. Beim Altrotverfahren wird sog. Tournantöl (d. i. ranzig gewordenes Olivenöl) mit Pottaschelösung emulgiert (mitunter unter Zusatz von Schafmist) und die Faser mehrere Male durch diese Emulsion gezogen und zwischen jeder Ölung heiß getrocknet, um die Fixierung auf der Faser vorzunehmen. Diese Beizung mit Öl war der charakteristische Prozeß des Altrotverfahrens und nahm sehr lange Zeit in Anspruch. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, daß das Öl unlöslich ist und das Eindringen in die Faser nur durch wiederholte Behandlungen zu erreichen ist. Nach dem Ölen folgte das Auslaugen in verdünnter Pottaschelösung, dann das Schmacken mit Sumach, endlich das Beizen mit basischer schwefelsaurer Tonerde. Die nun mit Öl und Tonerde gebeizte Faser wird mit ca. 10% Alizarin vom Garngewicht gefärbt; dann folgt die Avivage im Druckkessel mit Seife und Soda, ev. unter Zusatz von Zinnsalz, wenn es sich um gelbstichiges Rot handelt.

Ein ähnliches Verfahren wurde auch für Stückware ausgeübt; in gewissen Fällen erfolgte die Ölung in reinem, auf 110° erhitzten Olivenöl (Verfahren STEINER). Es ist unbestritten, daß das so erzeugte Rot in bezug auf Echtheit den weitgehendsten Ansprüchen genügt, weil eben durch die wiederholten Behandlungen

die Faser bis auf den Kern gewissermaßen durchgefärbt wird. Doch ist für den modernen Betrieb das Verfahren zu umständlich und mit wenigen Ausnahmen verlassen.

Das Neurotverfahren beruht auf der Verwendung von löslichen Ölen (Türkischrotöle), das sind die Einwirkungsprodukte von konz. Schwefelsäure auf Ricinusöl, die vollkommen in Alkalien (Natronlauge und Ammoniak) löslich sind. Die Ölung kann in einer Operation erreicht werden, so daß das Verfahren ganz erheblich abgekürzt wird. Man rechnet zur Erzeugung von Alttrot annähernd 20 Tage, während Neurot in 5–8 Tagen gefärbt werden kann; durch die vereinfachte Färbeweise ist auch der Gestehungspreis auf die Hälfte des alten Preises gesunken (40 Pfg. pro Pfund engl. Alttrot gegen 20 Pfg. für Neurot).

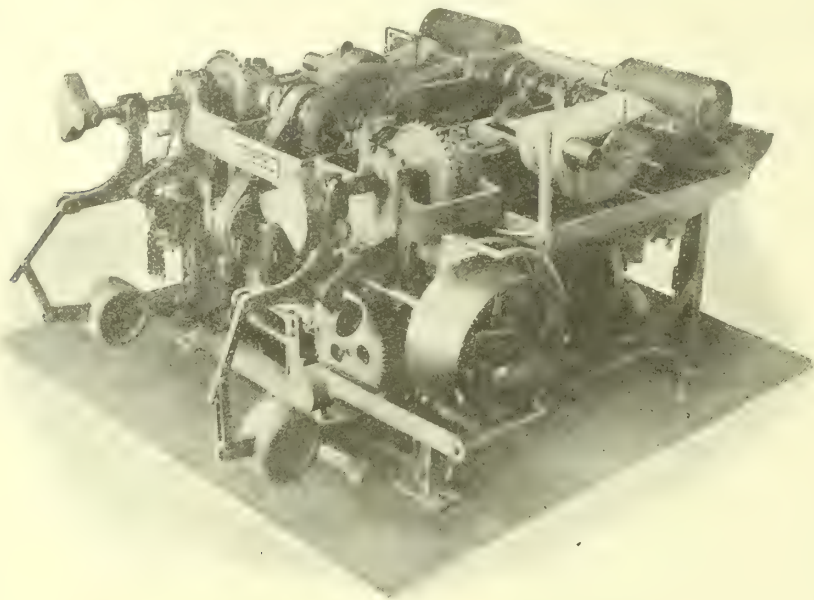


Abb. 90. Maschine zum Ölen der Garne.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G., Zittau i. S.)

Neurot auf Garn. Das in üblicher Weise mit Soda unter Druck abgekochte, dann gewaschene und getrocknete Garn passiert die Ölbeize, die ca. 100–150 g Türkischrotöl pro l enthält. Bei großen Partien, wie sie in der Türkischrotfärberei meist üblich sind, wird die Operation auf einer entsprechend gebauten Passiermaschine vorgenommen.

Nun wird bei 65° während 12 Stunden getrocknet, um die Fixierung der Ölbeize zu bewirken. Hierauf folgt das Beizen in basisch-schwefelsaurer Tonerde oder Tonerdeacetat von 6–8° Bé. in der Kälte. Die Tonerde verbindet sich mit der Ölbeize zu ölsaurer Tonerde; um sie aber vollständig unlöslich zu machen, ist eine Fixierung notwendig, die darin besteht, daß das gebeizte Garn in einem Bad von Schlemmkreide oder phosphorsaurem Natrium bei 50° durchgezogen wird. Es wird nun gründlich gewaschen, um sämtliche Fremdstoffen zu entfernen, dann wird zum Färben geschritten, welches mit ca. 8–10% Alizarin vom Garngewicht unter Zusatz von etwas Calciumacetat und Tannin erfolgt. Mitunter gibt man etwas Türkischrotöl ins Bad, was die Lebhaftigkeit der Farbe erhöht. Das nun gefärbte Garn ist allerdings nicht leuchtend rot, sondern die Farbe ist noch trüb; zur vollen Lebhaftigkeit wird sie entwickelt durch zweistündiges Dämpfen bei 1 Atm. und nachfolgendes Seifen. Es kann auch die beim Alttrot erwähnte Avivage im Druckkessel verwendet werden.

Das eben geschilderte Verfahren ist zahlreicher Änderungen fähig, die alle auf Vereinfachung und Zeitersparnis hinausgehen, und man kann wohl sagen, daß fast jede Färberei ihr eigenes Verfahren besitzt. Es würde hier zu weit führen, alle möglichen Varianten zu besprechen, die sich im Laufe der Zeit entwickelt haben.

Durch passende Auswahl der Alizarinmarken hat man es in der Hand, den gewünschten Rotton zu erzielen, also bläustichiges oder gelbstichiges Rot zu erzeugen; durch entsprechende Abschwächung der Beize und Verringerung des Farbstoffes erzeugt man Alizarinrosa in verschiedenen Tiefen.

Gefärbt wird Türkischrot vornehmlich auf Garn, dann aber auch auf Stückware. KORNFELD in Prag ist es auch gelungen, dieses umständliche Färbeverfahren auf gewickelte Garne (Cops z. B.) anzuwenden (*D. R. P.* 120464 [1901]). Bei diesem Verfahren kommt der Kalk in Form von Zuckerkalk zur Anwendung.

**Alizarinrot auf Stückware.** Im Prinzip wird die Alizarinrotfärberei auf Stückware wie auf Garn durchgeführt; auch hier haben sich eine Reihe vereinfachter Verfahren eingeführt. Folgendes der Praxis entstammende Verfahren möge als Anhaltspunkt dienen. Die Stücke werden mit Sulforicinat 150 g pro l geklotzt, auf der Hotflue getrocknet und dann 2 Stunden gedämpft. Hierauf folgt das Beizen in basisch-schwefelsaurer Tonerde, die mit 7,6 kg Aluminiumsulfat, 2,76 kg Krallsoda und 60 l Wasser angesetzt wird. Man passiert zweimal auf dem Jigger, läßt eine halbe Stunde aufgerollt liegen, um die Vereinigung der Beize mit dem Öle zu erreichen, und färbt dann zunächst auf dem Jigger im breiten Zustande, dann in der Färbekufe mit 500 g Alizarin 20%, 200 g Zinnhydroxyd in Teig (aus  $\text{SnCl}_4$  und Soda dargestellt), 80 g Türkischrotöl und 100 g Kreide pro 40 m Ware bei 60° 1½ Stunden aus. Dann wird gewaschen, getrocknet, 2 Stunden gedämpft und ev. geseift.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß auch dieses Verfahren zahlreichen Modifikationen zugänglich ist. Für Großproduktion hat sich in gewissen Fabriken das SCHLIEPERSche Verfahren mit Natriumaluminat eingeführt; für Glattrosa wird öfters das ERBAN-SPECHTSche Verfahren gebraucht. Es besteht darin, daß das Alizarin in Ammoniak unter Zusatz von Türkischrotöl gelöst wird; dann wird die Baumwolle in diesem Bade geklotzt, getrocknet, durch ein zweites Bad passiert, welches die Beize (essigsaurer Tonerde + essigsaurer Kalk) enthält, ev. nochmals getrocknet und die Farbe durch Dämpfen entwickelt.

**Alizarinbuntfärberei.** Stellt die Erzeugung von Rot die wichtigste Verwendung von Alizarin dar, so ist sie bei weitem nicht die einzige. Auf der mit Tonerde gebeizten Baumwolle können unter Weglassung der Avivieroperationen oder durch Verwendung anderer Alizarinmarken Dunkelrot, Bordeaux, Granat und andere Töne mit Rotstich erzeugt werden. Viel mannigfaltiger wird dann die Farbenskala, wenn außerdem noch Eisenbeizen oder Chrombeizen zur Verwendung kommen. Auf reiner Eisenbeize erzeugt man Alizarinlila (Violett) in verschiedenen Abstufungen, eine ebenfalls ihrer Echtheit wegen öfters begehrte Farbe. Viel gebraucht wird dann die gemischte Tonerde-Eisenbeize, auf der sich die verschiedensten dunklen Töne: Granat, Puce, Dunkelbraun u. s. w. in allen möglichen Schattierungen erzeugen lassen. Die Mannigfaltigkeit der Töne wird dadurch noch vergrößert, daß nicht nur die verschiedenen Alizarinmarken Verwendung finden, sondern auch Derivate, wie Alizarinorange, Alizingranat, Alizarinbraun, Alizarinviolett (Gallein) u. s. w. Auch Holzfarben (Quercitron, Gelbholz, Sumach u. s. w.) werden als Tönungsmittel gebraucht. Als Eisenbeize kommt hauptsächlich in Betracht: holzessigsaurer Eisen, welches allein oder bei der gemischten Tonerde-Eisenbeize mit Tonerdeacetat zusammen verwendet wird.

Eine erhebliche Erweiterung erfuhr dann die Alizarinfärberei in den Achtzigerjahren durch die Einführung der Chrombeize, die allein oder in Verbindung mit der Ölbeize gebraucht wird. Die Beize, die Verwendung finden soll, richtet sich nach dem Material; für Garn dient Chromchlorid, Chromchromat u. s. w.; für Gewebe wird fast ausschließlich Chrombisulfit gebraucht, welches nach dem Klotzen getrocknet und dann kurz gedämpft wird. Hierbei entweicht die schweflige Säure, und durch nachträgliche Passage durch ein Kreidebad wird das Chromoxydhydrat auf der Faser befestigt.

Auf Chrombeize werden vornehmlich dunkelblaue Töne mit Alizarinblau erzeugt, die bleich-echt sind; dann erhält man verschiedene Olivtöne mit Coerulein, Alizarinviridin u. s. w. unter Mitverwendung von Holzfarben, braune Töne mit Anthracenbraun und Holzfarben, Bordeaux- und Granattöne mit Alizarin bzw. Alizingranat u. s. w.

So echt die erzielten Färbungen sind, so muß doch bemerkt werden, daß die Umständlichkeit der Erzeugung vielfach ihren Ersatz durch andere Färbemethoden bewirkt hat. In der Garnfärberei dürften vor allem die Küpenfarben wichtig geworden sein, in der Stückfärberei sind die Alizarinfarben zum Teil durch die weniger echten direkten Azofarbstoffe (ev. mit Nachbehandlung), zum Teil auch durch die auf der Faser erzeugten Eisfarben ersetzt worden. So ist das p-Nitranilin-

$\beta$ -naphtholrot der stärkste Konkurrent von Alizarinrot geworden; das Alizaringranat ist vielfach durch das unechtere, aber billigere  $\alpha$ -Naphthylamin- $\beta$ -naphtholgranat ersetzt worden u. s. f.

Eine weitere wichtige Anwendung finden die Alizarinfarben in der Kattundruckerei; man kann durch örtlichen Aufdruck der Tonerde-, Chrom- oder Eisenbeize einerseits, andererseits durch Ausätzen der mit diesen Beizen präparierten Gewebe und nachträgliches Ausfärben die schon erwähnten Farben Rot, Bordeaux, Granat, Puce, Braun, Violett u. s. w. gemustert oder mit weißem Ätzmuster auf gefärbtem Grunde erhalten. Noch mannigfaltiger werden die Artikel durch Mitverwendung von Anilinschwarz. Die diesbezüglichen Methoden sollen im Kattundruck (s. Druckerei) ausführlicher besprochen werden.

## II. Alizarinfärberei auf Wolle.

Ein außerordentlich wichtiges Gebiet ist die Anwendung der Alizarinfarben auf Wolle, wo sie einen Hauptzweig der Echtwollfärberei bildet. Während hierzu früher hauptsächlich Holzfarben Verwendung fanden und die Benutzung des Krapps bzw. des später eingeführten Alizarins auf Alaunbeize beschränkt war, welche fast ausschließlich nur für rote Töne in Betracht kommt, hat die Benennung der Chrombeize für die Alizarinfärberei eine tiefgreifende Umwälzung in diesem Zweige der Färberei bewirkt. Es muß allerdings bemerkt werden, daß auch in der Anwendungsweise und in der Echtheit Farbstoffe anderer Farbstoffklassen mit den eigentlichen Alizarinfarben zusammen Verwendung finden. Insbesondere sind es Azofarbstoffe; dann werden auch noch einige Holzfarben und zum Schönen gewisse Säurefarbstoffe gebraucht.

Die Echtwollfärberei wird selten im Stück ausgeübt; meist wird sie, um größere Echtheit zu erreichen, auf der losen Wolle ausgeführt. Die lose Wolle wird entfettet, dann gebeizt und ausgefärbt, was auf verschiedenen Apparaten erfolgen kann. Sehr oft wird die entfettete Rohwolle zunächst gekämmt und dann im Kammzug ausgefärbt, ein Verfahren, das speziell für die Herrenkonfektion in Betracht kommt, während die gefärbte lose Wolle z. B. auf Militärtuch verarbeitet wird. In beiden Fällen erreicht man, daß der einzelne Faden vollkommen durchgefärbt wird, wodurch eine größere Echtheit als beim Färben der fertigen Ware zu erreichen ist. Für das Färben im Kammzug dienen vor allem die wohlbekannten OBERMAYER-Apparate, von denen es verschiedene Ausführungsformen gibt (vgl. Färberei). Die lose oder im Kammzug gefärbte Wolle wird dann entweder allein oder mit weißer Wolle oder anders gefärbter Wolle vermischt, wobei die verschiedensten Mischöne erzielt werden können.

**Färben auf Tonerdebeize.** Die Faser wird mit Tonerde gebeizt, indem man sie mit Alaun und Weinstein ev. unter Zusatz von Oxalsäure ansiedet. Für dunkle Farben kann z. B. folgendes Bad Verwendung finden: 10% Alaun, 3% Weinstein und 2% Oxalsäure. Die Ware wird ca. 1½ Stunden gekocht, dann gespült und in frischem Bade mit Alizarinrot ausgefärbt, wozu sich sämtliche Teigmarken eignen. Zum Nuancieren nach der gelben Seite können entweder Holzfarben oder gelbe Azofarben Verwendung finden, zum Abdunkeln Alizaringranat oder Alizarinbraun. Beim Ausfärben wird außer dem Farbstoff noch 2½% essigsaurer Kalk und 2% Tannin zugegeben.

Eine wesentlich vereinfachte Färbeweise wird erzielt bei Verwendung des Alaunentwicklungsverfahrens. Es besteht darin, die Alizarinsulfosäuren (Alizarinrot S, 1 WS, 3 WS, 3 S, Erweco-Alizarinsäurerot BS) wie saure Farben mit 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz 1½ Stunden kochend anzufärben und dann im gleichen Bade durch Zusatz von 5–10% Alaun, je nach der Tiefe, und einstündiges Weiterkochen zu entwickeln. Die Vorteile dieser Färbart gegenüber derjenigen auf Vorbeize sind ohne weiteres ersichtlich. Für sehr lebhaft Töne muß der rote Lack ev. mit einem echten Säurefarbstoff übersetzt werden, was mit der Alaunentwicklung zusammen vorgenommen werden kann.

**Färben auf Chrombeize.** Die Ausführung der Färberei auf Chrombeizen ist in verschiedener Weise möglich. Am ältesten ist das Zweibadverfahren; es besteht darin, die Wolle

zunächst mit Chrombeize zu beladen und dann in einem zweiten Bade die Ausfärbung vorzunehmen. Für das Beizen der Wolle mit Chrom sind mehrere Vorschriften gebräuchlich: im Prinzip wird mit Bichromat unter Zusatz eines Reduktionsmittels: Oxalsäure, Weinstein, Milchsäure, Ameisensäure u. s. w. gesotten. Wohl ganz verlassen ist das Verfahren, welches im Ansieden mit 3% Bichromat und 1% Schwefelsäure besteht, da hierbei die Wolle selbst das Reduktionsmittel spielen muß. Bewährte Beizvorschriften sind die folgenden: 3% Bichromat und 2 1/2% Weinstein oder 2% Bichromat, 1% Schwefelsäure und 3% Milchsäure oder neuerdings 1 1/4% Bichromat und 2% Ameisensäure. Es kann sowohl Kalium- wie Natriumbichromat Verwendung finden; letzteres ist des billigen Preises wegen vorzuziehen. Welchem der Beizverfahren der Vorzug zu geben ist, läßt sich kaum entscheiden, da dies wesentlich von den örtlichen Bedingungen, also auch zum Teil von den erzeugten Tönen abhängig ist; alle drei geben bei richtiger Ausführung zufriedenstellende Resultate.

Bei hartem Wasser muß durch Essigsäurezusatz die Härte korrigiert werden; man geht dann mit der gut genetzten Wolle bei ca. 70° ein, treibt zum Kochen und unterhält dieses ca. 1 1/2 Stunden. Die nun mit Chrom gebeizte Wolle wird gespült, dann in frischem Bade mit den gewünschten Farbstoffen unter Essigsäurezusatz 1 1/2–2 Stunden kochend gefärbt. Diese lange Färbedauer ist infolge der Schwerlöslichkeit der Farbstoffe vonnöten, um eine vollständige Lackbildung zu bewirken. In der Apparatenfärberei ist man mitunter genötigt, die Farbstoffe durch Ammoniakzusatz in Lösung zu bringen; man färbt dann kochend aus und fügt darauf allmählich Essigsäure zu, um die Fixierung der Farbstoffe zu bewirken.

Nach diesem Verfahren können die sämtlichen Alizarinmarken (Rot, Orange, Braun, Granat, Marron, Blau, Grün u. s. w.), dann die Alizarincyanine, Anthracenblau (verschiedene Marken) allein oder in Verbindung mit Holzfarben und Beizen-Azofarben ausgefärbt werden, wodurch die Erzeugung aller echtfarbigen Töne möglich wird. Zum Schönen können auch geringe Mengen echter Säurefarben Verwendung finden. Es erübrigt sich, hier Beispiele für solche Färbungen zu geben, da sich die Zusammensetzung der Färbebäder je nach der zu erreichenden Vorlage ändert.

Das Zweibadverfahren ergibt gute Resultate, ist aber in der Ausführung umständlich, zeitraubend und daher kostspielig, so daß sich auch hier die Einbadverfahren Eingang verschafft haben.

Die Ausführung des Einbadverfahrens kann in verschiedener Weise erfolgen. Man kann unter Verwendung der oben angegebenen Bichromat-Ameisensäurebeize das Beizbad nahezu wasserklar erschöpfen, so daß nach erfolgter Beizung das kochende Bad bloß auf ca. 70° abgeschreckt zu werden braucht, um in demselben Bade unter Farbstoffzusatz die Ausfärbung vornehmen zu können. Die Vorteile dieser Arbeitsweise, die sich vielfach eingeführt hat, sind ohne weiteres ersichtlich; sie bedeuten erhebliche Dampf- und Zeitersparnis.

Auch der Milchsäuresud läßt sich, wenn auch in nicht so einfacher Weise, für diese Färbart verwenden.

Eine andere Ausführungsart des Einbadverfahrens besteht darin, wie beim Alaunentwicklungsverfahren die Farbstoffsulfosäuren nach Art der sauren Farbstoffe auszufärben und in demselben Bade mit 1–3% Bichromat kochend zu entwickeln. Dieses Verfahren ist z. B. anwendbar für Alizarinrot S, für die Coeruleinmarken u. s. f., kommt aber nur für wenige Alizarinfarbstoffe in Betracht. Bemerkt sei nochmals, daß die sog. Säure-Alizarinfarben, Anthracenchromfarben, Diamantfarben u. s. w., die nach diesem Verfahren gefärbt werden, meist Azofarbstoffe aus o-Aminophenolen oder Derivaten darstellen.

Dieser Färbart wird übrigens nachgesagt, daß sie eine ziemlich erhebliche Faserschwächung (bis zu 20%) zur Folge hat, was, da die gebrauchte Wolle bekanntlich als Kunstwolle wieder Verwendung findet, eine beträchtliche Schädigung für das Nationalvermögen bedeutet.

Die gefärbten Aminoanthrachinonsulfosäuren sowie die Alkylamino- und Alphylaminoanthrachinonsäurefarbstoffe, die bekanntlich die Wolle im sauren Bade direkt blau, grün, violett, rot u. s. w. anfärben, werden mitunter zur Echtermachung mit Chromfluorid nachbehandelt, was meistens den Farbton nicht erheblich verändert.

### III. Alizarinfärberei auf Seide.

Zur Erzielung echter Färbungen auf Seide (z. B. für waschechte Seide) werden ebenfalls Alizarinfarbstoffe gebraucht.

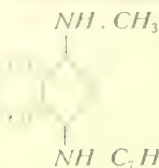
Die entbastete Seide wird entweder mit Aluminiumnitratbeize von 10° Bé. oder mit Chromchlorid von 20° Bé. mit Tonerde oder Chromoxyd beladen. Das Beizen erfolgt in der Weise, daß die entbastete Seide über Nacht oder auch länger in das Beizbad eingelegt wird. Man spült hierauf in weichem Wasser und färbt im Bastseifenbade unter Verwendung der geeigneten Farbstoffe kochend aus. Die Färbungen werden dann kochend geseift und zum Schluß aviviert.

Auf Tonerdebeize bzw. Zinn-Tonerdebeize wird in dieser Weise das für rotes Fahmentuch dienende Seidengarn gefärbt, das vollkommen wettrecht sein muß.

**Literatur:** J. DEPIERRE. *Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles*, 2me partie: l'alizarine artificielle et ses dérivés; Baudry & Cie., Paris 1892. — A. DELMART, *Die Echtfärberei der losen Wolle*, 3 Bände; Reichenberg 1891. — SCHÜTZENBERGER, *Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei*, übersetzt von H. Schröder, Berlin 1868–1870. — DR. F. FELSEN, *Türkischrot und seine Konkurrenten*.

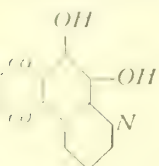
Verlag für Textilindustrie, Berlin SO. 26 (1911). – *BASF*, Die Alizarinfarben der *BASF* und ihre Anwendung auf Baumwolle, Wolle und Seide, Band I und II. – *Bayer*, Das Färben der Wolle mit Alizarin und Beizenfarbstoffen 1903. – *M. L. B.*, Kurzer Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe, III. Auflage 1908.

**Alizarinastrol B, G** (*Bayer*) (1908), ist ein saurer Anthrachinonfarbstoff, der



ein lichtechtes grünliches Blau auf Wolle färbt. Die Walkechtheit wird durch Nachchromieren noch verbessert, ohne Änderung des Farbtones. Vorzügliches Egalisierungsvermögen befähigt das Produkt für die Wollstückfärberei; es dient auch für Seide sowie im Woll- und Seidendruck; durch Rongalit wird es gelborange geätzt. *Ristenpart.*

**Alizarinblau X, R, RR, C, WX, WR, WRR, WC, WN** doppelt neu in



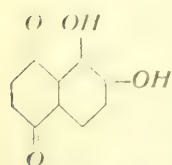
Teig (*BASF*), A, F, R, RR in Teig (*M. L. B.*), GW, GG, R, G, BM in Teig (*Bayer*), ist Alizarinchinolin und wird durch Erhitzen von  $\beta$ -Aminoalizarin mit Glycerin, Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung dargestellt (*B. 11*, 522 [1878]; *11*, 1646 [1879]; *12*, 1416 [1880]; *Möhlau-Bucherer* 214). Da der Farbstoff in Wasser unlöslich ist, kommt er als 20% ige Paste in den Handel. Er ist einer der wichtigsten Beizenfarbstoffe und dient zur Erzeugung eines licht-, wasch-, säure- und chlorechten rötlichen Blaus auf chromierter Baumwolle.

Die Marken XA in Teig (*BASF*), DNW in Teig (*M. L. B.*), WA in Teig (*Bayer*), sind die Natriumsalze der vorigen, schwer löslich in Wasser, daher ebenfalls als 20% iger Teig von rein blauer Farbe im Handel. Sie werden wie die vorigen und außerdem hauptsächlich auf chromierter Wolle verwendet.

Alizarinblau S, SW (*BASF, Bayer*), SR (*BASF, Bayer, M. L. B.*), SRW (*BASF, M. L. B.*), ist die Verbindung des Alizarinblaus mit zwei Molekeln Natriumbisulfits. Es wird dargestellt nach den *D. R. P.* 17695 und 23008 (*Friedländer 1*, 168, 169) und kommt als 15% ige braune Paste oder als 50% iges Pulver in den Handel. Es löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe und zersetzt sich beim Erwärmen dieser Lösung über 70° unter Abspaltung des Bisulfits und Abscheidung des ursprünglichen Farbstoffes. Der gleiche Vorgang findet beim Dämpfen im Kattundruck statt und beim Bedrucken von Kammzug. Außerdem findet die Bisulfitverbindung die gleiche Verwendung wie der Farbstoff selbst zur Herstellung licht-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturechter rötlicher Blaus auf Wolle im Wettbewerb mit Indigo. *Ristenpart.*

**Alizarinblauschwarz B, 3B, G** (*Bayer*) sind Beizenfarbstoffe der Anthrachinonklasse aus den Jahren 1895/96, sulfurierte Kondensationsprodukte aus Purpurin und Anilin. Sie lassen sich nach allen drei Chromierungsmethoden auf Wolle färben, die nachchromierten Färbungen sind etwas grauer und weniger lebhaft. Sehr gutes Egalisierungsvermögen. Licht-, walk-, schwefel- und dekaturecht. Ähnliche Eigenschaften besitzt die Marke B von *M. L. B.*, während die Marke GT (*BASF*, 1909), wegen ihrer leichten Löslichkeit gern in der Apparatefärberei der Wolle nach dem Nachchromierungsverfahren gefärbt wird. Echtheit wie bei den vorigen.

Alizarinblauschwarz W, WB extra, SW in Teig, in Pulver (*BASF*), ist



Naphthazarin oder 1, 2-Dioxynaphthochinon. Es wurde bereits 1861 von ROUSSIN aus 1, 5- und 1, 8-Dinitronaphthalin durch Einwirkung konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Zink dargestellt. Der technischen Verwendung wurde es aber erst 1887 durch BOHN zugänglich gemacht, der die wertvollen Eigenschaften des Chromlackes im Gegensatz zu den früher angewandten Tonerde-, Eisen- und Zinnverbindungen feststellte

und die wasserlösliche Bisulfidverbindung des Farbstoffes nach *D. R. P.* 41518 (*Friedländer 1*, 570) zuerst darstellte. Heute verwendet man zur Fabrikation dieses wichtigen Farbstoffes nicht mehr Zink und Schwefelsäure, sondern Schwefel und rauchende Schwefelsäure (*Möhlau-Bucherer* 232). Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen löst er sich mit rotbrauner Farbe. Er liefert auf Wolle, nach einem der drei Chromierungsverfahren gefärbt, ein licht-, walk-, säure- und unübertroffen pottingechtes rötliches Schwarz.

*Ristenpart.*

**Alizarinbordeaux** B, BD in Teig (*Bayer*) ist 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon oder Chinalizarin. Es wird nach dem *D. R. P.* 60855 (*Friedländer 3*, 198) durch Oxydation von Alizarin (10 kg) mit rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt (100 kg) während 24–48 Stunden bei 35–40° dargestellt. Es wird hauptsächlich auf Baumwolle gefärbt und gedruckt und liefert auf Tonerdebeize ein bläuliches Bordeaux, auf Chrombeize ein braunliches Violett, licht-, wasch- und chlorecht. Seltener für Wolle und Seide gebraucht. Die Marken G und GG (*Bayer*) sind Mischungen der vorigen mit Alizarin.

*Ristenpart.*

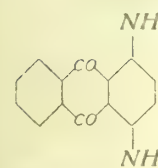
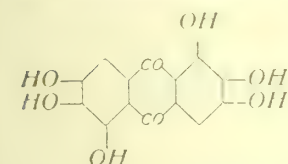
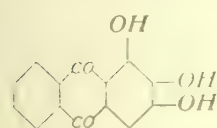
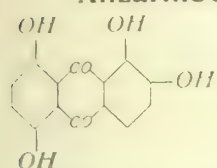
**Alizarinbraun** F, G, H, N, R in Teig (*M. L. B.*), Trioxyanthrachinon oder Anthragallol, 1877 erfunden, aber erst 1886 von R. BOHN in die Technik eingeführt (*B. 10*, 38 [1877]). Dargestellt durch Erhitzen von Gallussäure mit Benzoesäure und Schwefelsäure (Ausführungsbeispiel: *Möhlau-Bucherer* 1908, 216). Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in Alkohol mit gelber Farbe löslich. Er wird auf Baumwolle mittels Chrombeize oder auch Tonerdeisenbeize gefärbt und gedruckt. Auf Wolle wird er nur auf Chromsud gefärbt und wegen seiner vorzüglichen Licht-, Walk-, Schwefel- und Dekaturechtheit viel für Uniformtuche angewendet. Das Anthragallol färbt ein gelbliches Braun; da sich aber bei der Darstellung des Farbstoffes durch Vereinigung zweier Molekeln Gallussäure stets nebenher etwas Rufigallol, 1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon bildet, dessen Lack rötlich braun ist, so erhält man je nach dem Mengenverhältnis, in dem beide Farbstoffe in dem Handelsprodukt gemischt sind, ein gelblich bis rötlich getöntes Braun. Die Marken R-, S-, RD-Pulver (*M. L. B.*) sind die Natriumsalze des vorigen.

*Ristenpart.*

**Alizarinbrillantgrün** G und SE (*Cassella*). Beizenfarbstoff der Anthrachinonreihe. Dargestellt nach *D. R. P.* 172464 und 181879 [1903] (*M. L. B.*, *Friedländer 8*, 316, 318), indem Leukochinizarin mit 4-Toluidin-2-sulfosäure in Gegenwart von Borsäure erhitzt wird. Liefert direkt in essigsaurem Bade oder nach den drei Chromierungsmethoden ein lebhaftes Blaugrün von hervorragender Licht-, Wasch- und Alkaliechtheit auf Uniformtuch, Garn, Kammzug und loser Wolle, ferner für Vigoureuxdruck und namentlich für Teppichgarne. Auch für Seide mittels Tonerde und Eisenbeizen.

**Alizarincardinal** (*Bayer*) ist  $\alpha$ -Aminoalizarin und wurde nach dem *D. R. P.* 74598 fabriziert. Heute wird es nur noch von den *M. L. B.* nach ihrem *D. R. P.* 66811 (*Friedländer 3*, 261) als Alizaringranat R-Teig hergestellt durch Benzoylierung und Nitrierung von Alizarin und Reduktion des entstandenen  $\alpha$ -Nitroalizarins mit Schwefelalkalien. Liefert im Kattundruck auf Tonerdebeize ein licht- und waschechtes Bordeaux.

*Ristenpart.*

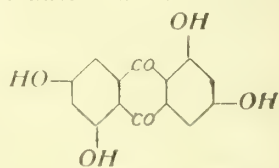
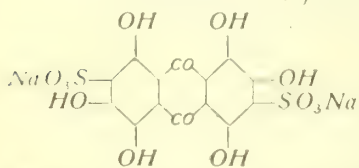


**Alizarinchromschwarz** W, S (BASF), dem Naphthazarin ähnliche Produkte aus isomeren Dinitronaphthalinen von geringer technischer Bedeutung. *Ristenpart.*

**Alizarincölestol** (Bayer), sauer ziehender Anthrachinonfarbstoff, gut egalisiertes Blau auf Wolle. *Ristenpart.*

**Alizarincyanin** (Bayer) ist eine Gruppe von Anthrachinonfarbstoffen. Von den verschiedenen Marken 3R, NS, WRN, NSV in Teig ist R wesentlich 1, 2, 4, 5, 8-Pentoxyanthrachinon, R extra 1, 2, 4, 5, 7, 8-Hexaoxyanthrachinon und die Marke WRR das isomere 1, 2, 4, 5, 6, 8-Derivat. Sie werden nach D. R. P. 62018 (Friedländer 3, 212) dargestellt durch Oxydation von Alizarinbordeaux in Schwefelsäure mit Braunstein und Kochen des entstandenen Zwischenproduktes (Schwefelsäureester) mit verdünnten Säuren. Liefern lichtechte Blau auf mit Chrom angesottener Wolle, nicht so walk- und säureecht wie Alizarinblau, aber billiger. Die Einbadchromiermethode stumpft nach Grau hin ab; Fluorchrom liefert die klarste Nuance, verringert aber die Walkechtheit. Auf mit Alaun angesottener Wolle erhält man ein Violett von geringerer Echtheit als das Blau mit Chrom. Die Marke 3R ist identisch mit Alizarinbordeaux. Die Marken G in Teig, RR, WRB, G, G extra, GG sind Imide der vorigen und entstehen aus dem bei ihrer Darstellung auftretenden Schwefelsäureester nach D. R. P. 62019 [1890] (Friedländer 3, 235) durch Auflösen in 20% igem Ammoniak, Filtrieren und Ausfällen mit Säuren. Grünstichiges Blau auf Wolle von ähnlichen Echtheitseigenschaften wie das vorige.

Die Marken WRS, BBS, WR sind im wesentlichen das Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure und werden nach D. R. P. 75490 [1893] (M. L. B.) dargestellt durch Sulfurieren von Anthrachryson, Nitrieren,

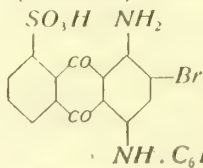
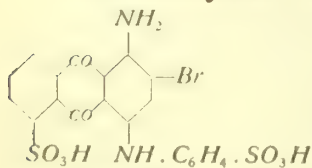


Reduzieren und Kochen der Diaminoanthrachrysondisulfosäure mit Alkalien (Friedländer 4, 337). Liefern, auf Wolle gefärbt und mit Fluorchrom nachbehandelt, ein rötliches Blau von guter Licht-, Säure- und Dekaturechtheit. Wegen der etwas geringeren Walkechtheit hauptsächlich in der Stückfärberei verwendet.

**Alizarincyanin**grün E, G extra, K (Bayer) ist isomer mit Alizarinbrillantgrün G (Cassella) und von ganz ähnlichen Färb- und Echtheitseigenschaften. Es wird dargestellt nach D. R. P. 125698 und 107730 [1898] (Friedländer 6, 359 und 5, 303), indem Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon) mit p-Toluidin erhitzt und sulfiert wird.

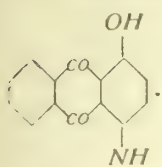
**Alizarincyaninschwarz** G in Teig (Bayer), Beizenfarbstoff der Anthrachinonreihe, liefert nach den drei Chromierungsmethoden ein licht-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturechtes grünliches Schwarz auf Wolle. Auch für Baumwolle und Seide auf Tonerdebeize geeignet. *Ristenpart.*

**Alizarincyanol** B (Cassella) ist ein Gemisch der beiden Abkömmlinge der 1,5- und 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäure und entsteht nach D. R. P. 183395 [1903] (M. L. B.) (Friedländer 8, 312) unter Anlehnung an D. R. P. 114262 [1899] und 119362 [1900] (BASF) durch Kondensation von Anilin mit den durch Einwirkung von Brom auf 1, 5-, bzw. 1, 8-Aminoanthrachinonsulfosäure erhältlichen



Dibromderivaten und Sulfierung der Kondensationsprodukte. Färbt Wolle im sauren Bade direkt lichtecht und lebhaft Blau, durch Bichromat wenig beeinflusst.

**Alizarincyanolviolett R** (*Cassella*), saurer Anthrachinonfarbstoff, dargestellt nach *D.R.P.* 172464 und 181879 (*M.L.B.*) (*Friedländer* 8, 316, 318) durch Erhitzen von Leukochinizarin mit 4-Toluidin-2-sulfosäure. Färbt auf Wolle und Seide ein gut egalisiertes, lichtechtes Violett, das durch Nachchromieren gebläut wird. *Ristenpart.*



**Alizarindirektfarbstoffe** (*M.L.B.*) sind Anthrachinonfarbstoffe.

**Alizarindirektblau B** entspricht Alizarincyanol B. Die Marken EB, E3B, E3BO sind vorzüglich egalisierend, unübertroffen lichtecht; auch sehr alkali- und schweißecht; besonders für bessere Konfektion beliebt, weil die Bläue auch in künstlichem Licht erhalten bleibt; durch Chromieren grüner und walkechter. Die zweite Marke ist billiger, die dritte noch farbschwächer. Über die Herstellung der Marke EB s. Anthrachinonfarbstoffe S. 491.

Alizarindirektgrün G (*M.L.B.*) entspricht Alizarinbrillantgrün G (*Cassella*).

Alizarindirektviolett R (*M.L.B.*) entspricht Alizarincyanolviolett R (*Cassella*).

*Ristenpart.*

**Alizarindunkelblau S** (*M.L.B.*), SW (*BASF*) 1890, entspricht Alizarinblau S.

*Ristenpart.*

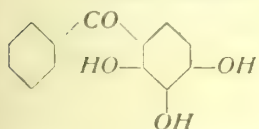
**Alizarindunkelgrün W** (*BASF*) ist ein Naphthazarinderivat und wird dargestellt nach *D.R.P.* 103150 (*Friedländer* 5, 323) durch Einwirkung von Phenol bei 50° auf die Naphthazarinschmelze während 24 Stunden. In Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich. Gibt auf Wollstück mit Bichromat nachbehandelt ein licht- und säureechtes Russischgrün, mit Fluorchrom nachbehandelt ein lebhafteres, aber immer noch dunkles Grün. *Ristenpart.*

**Alizarinechtschwarz G, T, SP** (*Bayer*), Beizenfarbstoffe der Anthrachinonreihe; liefern nach einer der drei Chromierungsmethoden ein rötliches Schwarz auf Wolle, licht-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturecht und gut egalisierend. Auch im Wollruck sowie für Baumwolle und Seide verwendet. *Ristenpart.*

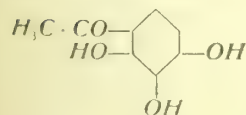
**Alizarinemeraldol G** (*Bayer*), saurer Anthrachinonfarbstoff; gibt ein licht- und walkechtes Blaugrün auf Wolle und Seide, das beim Nachchromieren in Oliv umschlägt, auf Chromsud und mit Fluorchrom nachbehandelt dagegen einen gelberen Ton ohne Interesse für die Färberei ergibt. *Ristenpart.*

**Alizarinfuchsin RI** (*Bayer*), saurer Anthrachinonfarbstoff, von guter Lichtechtheit, besonders im Wollruck verwendet. *Ristenpart.*

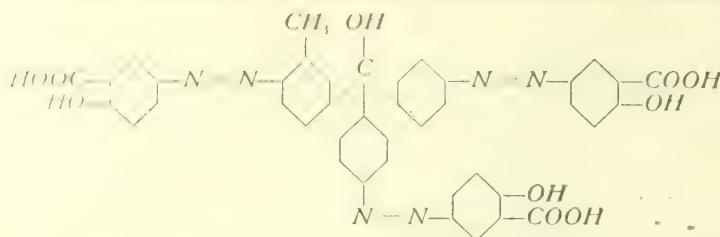
**Alizaringelb A** in Teig (*BASF*) ist Trioxybenzophenon und wird nach *D.R.P.* 49149 (*Friedländer* 2, 481) durch Kondensation von Pyrogallol mit 1 T. Benzoesäure bei Gegenwart von 3 T. Chlorzink bei 145° oder nach *D.R.P.* 54661 [1890] (*Friedländer* 2, 485) durch Kondensation von Pyrogallol mit 2 T. Benzotrichlorid bei Gegenwart von 2 T. Alkohol dargestellt. Die grau gelbe Paste löst sich in kochendem Wasser und liefert im Kattundruck auf Tonerdebeize ein licht- und waschechtes rötliches Gelb.



Alizaringelb C (*BASF*) ist Trioxyacetophenon und wird nach *D.R.P.* 49149, [1889] (*Friedländer* 2, 481) aus Eisessig und Pyrogallol dargestellt und nach *D.R.P.* 50238 [1889] (*Friedländer* 2, 484) zur Herstellung grüngelber Töne, die licht- und waschecht sind, im Kattundruck auf Tonerdebeize verwendet.



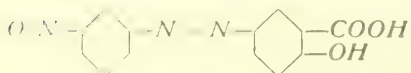
Die Marke FS (*Durand*), beizenziehender Trisazofarbstoff aus Fuchsin und



Salicylsäure (*D.R.P.* 58393 [1890] *BASF*) (*Friedländer* 3, 645), färbt chromgebeizte Wolle licht- und walkecht. Läßt sich im Kattundruck mit Hydrosulfit oder Zinnsalz rot ätzen.

Die Marke G (*Sandoz*) entspricht Acidolchromgelb G (*t. Meer*).

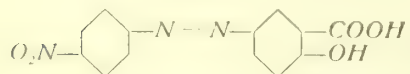
Alizaringelb GG, GGW (*M.L.B.*) 3G (*Bayer*), beizenziehender Azofarbstoff aus m-Nitranilin und Salicylsäure, dargestellt nach



*D.R.P.* 44170 [1887] (*Friedländer* 2, 323), (*Möhlau-Bucherer* 143). Die Marke GG ist die freie Säure

und als im Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Paste im Handel. Die Marke GGW ist das Natriumsalz, ein gelbes Pulver. Färbt auf Wolle nach einer der drei Chromierungsmethoden ein licht-, walk-, säure- und schwefelechtes Gelb. Im Kattundruck mit essigsauerm Chrom fixiert.

Alizaringelb R, RW (*M.L.B.*) (*Bayer*), beizenziehender Azofarbstoff aus



p-Nitranilin und Salicylsäure, gibt ein rotstichiges Gelb von den gleichen Färb- und Echtheitseigenschaften wie das vorige.

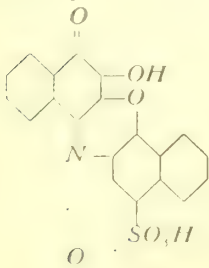
*Ristenpart.*

**Alizaringeranol B** (*Bayer*) [1912], saurer Alizarinfarbstoff, lebhaftes Rotviolett auf Wolle, durch Nachchromieren etwas blauer und walkechter. Baumwolleffekte, bleiben weiß, ebenso Seideneffekte, wenn mit Essigsäure gefärbt wird. Eisen ist ohne Einfluß, Kupfer stumpft den Ton ab.

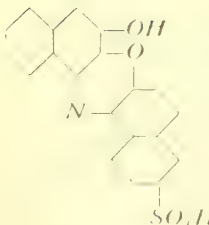
*Ristenpart.*

**Alizaringeranat R** (*M.L.B.*) entspricht Alizarincardinal (*Bayer*). *Ristenpart.*

**Alizaringrau SD** (*Bayer*), Kondensationsprodukt aus Alizarinblau und Formaldehyd für den Kattundruck. *Ristenpart.*

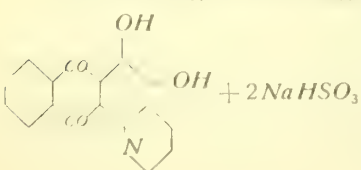


**Alizaringrün B** (*Wülfing*), beizenziehender Oxazinfarbstoff, dargestellt nach *D.R.P.* 82740 [1895] (*Friedländer* 4, 502) durch Kondensation von  $\beta$ -Naphthochinon, bzw. dessen Sulfosäure mit 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure in Sodalösung; färbt chromgebeizte Wolle und Baumwolle ziemlich echt.



Die Marke G (*Wülfing*) gehört zur gleichen Klasse und wird dargestellt nach *D.R.P.* 82097 [1895] (*Friedländer* 4, 500) durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphthochinonsulfosäure auf 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure in Sodalösung; Färb- und Echtheitseigenschaften wie beim vorigen.

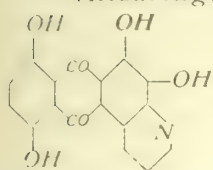
Alizaringrün S-Teig (*M.L.B.*), beizenziehender Oxyketonfarbstoff, dargestellt



nach *D.R.P.* 67470, 66811, 74431 [1892] (*Friedländer* 3, 252, 261, 264) durch Erhitzen von  $\alpha$ -Aminoalizarin mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure und Überführung des  $\alpha$ -Alizarinchinolins in die wasserlösliche Bisulfitverbindung. Färbt Wolle auf Chromsud licht-

wasch- und säureecht blaugrün. Auch zum Färben und Drucken von chromgebeizter Baumwolle und Seide verwendet.

**Alizaringrün S, SW (BASF)**, Bisulfitverbindung des folgenden.



**Alizaringrün X, WX (BASF)**, Beizenfarbstoff, dargestellt nach *D.R.P. 46654* (*Friedländer 2*, 111) durch Oxydation von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure. Meist in Form seiner Bisulfitverbindung (2 Mol.  $\text{NaHSO}_3$ ) als Marke S gebraucht. Färbt ein licht-, wasch-, wolk-, säure-, schwefel- und dekaturechtes Grün auf chromangesottener Wolle. Auch für Baumwolle und Seide. *Ristenpart*.

**Alizarinheliotrop R, BB (Bayer)**, Beizenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, dienen in erster Linie im Kattundruck auf Tonerdebeize, mit Chlorat ätzbar. Seltener im Woll- und Seidendruck. Auf Chrombeize erhält man ein rötliches Blau. *Ristenpart*.

**Alizarinindigblau S, SW, SMW (BASF)**, Beizenfarbstoff der Anthrachinonreihe, dargestellt nach *D.R.P. 46654*, resp. *D.R.P. 47252* (*Friedländer 2*, 116) durch Oxydation von Alizaringrün X mit 20 T. Schwefelsäure 60 Bz. bei 200° und Überführung in die Bisulfitverbindung (2 Mol.  $\text{NaHSO}_3$ ). Man erhält so eine braunschwarze Paste, in Wasser mit roter Farbe löslich. Beim Kochen scheidet die Bisulfitverbindung den Farbstoff wieder aus. Die Pulver des Handels sind die in Wasser löslichen Natriumsalze des Farbstoffes. Das Blau auf gechromter Wolle ist grünlicher als Alizarinblau, im übrigen ebenso echt. Auch für Baumwolle und Seide. *Ristenpart*.

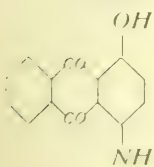
**Alizarinindigo B (Bayer)**, indigoider Küpenfarbstoff, färbt aus braungelber Hydrosulfitküpe ein chlor- und seifenechtes Blau auf Baumwolle. Hauptsächlich im Kattundruck.

Die Marke G (Bayer), dargestellt nach *D.R.P. 237199* aus Dibromisatinchlorid und  $\alpha$ -Anthrol als schwärzlichblaues Pulver oder als 20% iger Teig im Handel. Färbt aus braungelber Hydrosulfitküpe ein reines grünstichiges Blau von gutem Egalisiervermögen, guter Wasch- und Kochsowie vorzüglicher Chlor- und Überfärberecht. Lichtechter als Indigo. Die Überfärberecht wird durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol noch gesteigert. Der Farbstoff zieht fast ganz aus. Auch wichtig für den Kattundruck.

**Alizarinindigo 3R (Bayer)**, dargestellt aus Dibromisatinchlorid und  $\alpha$ -Naphthol, nach *D.R.P. 237199*, 241825/27 als dunkelblauer Teig oder schwärzlich blaues Pulver. Färbt Baumwolle aus hellgelber Hydrosulfitküpe vorzüglich chlor- und seifenecht; hauptsächlich im Kattundruck.

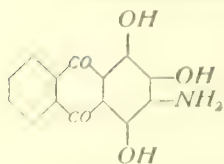
Alizarinindigo 5R und 7R (Bayer) sind weitere Glieder der Alizarinindigoreihe von ähnlichen Färb- und Echtheitseigenschaften. *Ristenpart*.

**Alizarinirisol D, R (Bayer)**, saurer Farbstoff der Anthrachinonreihe, dargestellt nach *D.R.P. 86150* [1894] und 91149 [1895] (*Friedländer 4*, 308 und 315) durch Erhitzen von Chini-zarin mit p-Toluidin und Sulfieren. Isomer mit Alizarin-cyanolviolett R (Cassella) und von fast gleichen Farbe und Echtheitseigenschaften. *Ristenpart*

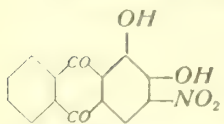


**Alizarinmarineblau** RG, W. (Bayer) [1909], saure Anthrachinonfarbstoffe, licht- und waschecht; für Wolldruck. *Ristenpart.*

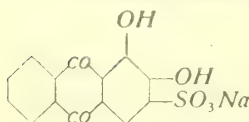
**Alizarinmarron** W (BASF) ist ein Gemenge von verschiedenen Aminoalizarinen mit Aminopurpurin und wird dargestellt, indem Alizarin, in Schwefelsäure gelöst, nach *D.R.P.* 66811 [1892] (*M.L.B.*) (*Friedländer* 3, 261) nitriert und reduziert wird. Hauptsächlich im Kattundruck angewandt für Granatrot auf Tonerde- und für stumpfe Bordeaux auf Chrombeize. *Ristenpart.*



**Alizarinorange** A, W, SW (BASF), G, GG, R, RD, W (Bayer), N, R, P, NL (*M.L.B.*) ist  $\beta$ -Nitroalizarin oder 1, 2-Dioxy-3-nitro-anthrachinon und wird nach *D.R.P.* 74562 (Bayer) (*Friedländer* 3, 266) dargestellt durch Einwirkung von 3 l Salpetersäure 42° Bé. auf den aus 10 kg Alizarin in 200 kg Schwefelsäure 66° Bé. und 10 kg Borsäure erhaltenen Borsäureester bei 0° und Spalten des Borsäureesters durch Kochen der mit Natronlauge bewirkten Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure. Anderes Ausführungsbeispiel: *Möhlau-Bucherer* 211. Die Pulvermarken stellen das Natriumsalz dar. Der Farbstoff liefert, auf Baumwolle gefärbt und gedruckt, ein licht-, wasch- und chlorechtes lebhaftes Orange auf Tonerdebeize und ein rötliches Braun von gleicher Echtheit auf Chrombeize. *Ristenpart.*

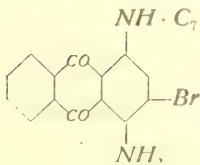


**Alizarinpulver** W (Bayer), Sulfosäure des Alizarins, dargestellt nach dem *D.R.P.* 3565 [1878] (*Friedländer* 1, 310) durch Sulfieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure bei 170°. Im Handel sind die Natriumsalze als orangegelbe Pulver. Sie dienen zur Herstellung licht-, walk-, schwefel- und dekaturechter Färbungen und Drucke auf Wollstück. Auf Tonerde erhält man lebhaftes Scharlach, auf Chrom stumpfes Bordeaux, sowohl auf Ansud als durch Nachbehandlung. *Ristenpart.*



**Alizarinpurpurin** 20 % (Bayer) entspricht Alizarin Nr. 6 (*M.L.B.*). *Ristenpart.*

**Alizarinreinblau** B (Bayer), saurer Farbstoff der Anthrachinonreihe, dargestellt durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dibrom- $\alpha$ -aminoanthrachinon und Sulfierung *D.R.P.* 126392 (*Z. Farbenind.* 1904, 220). Lebhaftes, lichtechtes Blau für Wolle und Seide; durch Nachchromieren walkechter ohne Änderung des Tones.

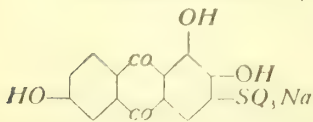


Alizarinreinblau 3R (Bayer) [1912], saurer Anthrachinonfarbstoff für Wolle. Baumwolleffekte bleiben weiß. Wasch-, Walk-, Carbonisier-, Dekatur-, Reib-, Licht- und Schwefelechtheit gut. Durch Nachchromieren im Ton nicht geändert. *Ristenpart.*

**Alizarinrot** S (Bayer) 1WS (*M.L.B.*) entsprechen Alizarinpulver W (Bayer).

Alizarinrot SS (BASF), 2SW (*M.L.B.*), Sulfosäure des Anthrapurpurins bzw. deren Natriumsalz.

Alizarinrot SSS (BASF), 3WS (*M.L.B.*), [1886]. Sulfosäure des Flavopurpurins, bzw. deren Natriumsalz. Gelbbraunes Pulver, liefert ein bräunliches Rot auf tonerde- oder chromgebeizter Wolle.



Alizarinrot PS (BASF), (Bayer), (*M.L.B.*), Sulfosäure des Purpurins.

*Ristenpart.*



**Alizarinrubinol** G, 3G, GW (Bayer) [1910], saure Anthrachinonfarbstoffe, dargestellt nach *D.R.P.* 201904 durch Sulfierung von p-Aryldio-N-methylantrapyridon, liefern klare, lichtechte Rot auf Wollstück und im Vigoureuxdruck. Sehr wenig chromempfindlich. Baumwolleffekte bleiben weiß, auch Seideneffekte, wenn mit Essigsäure gefärbt wird.

*Ristenpart.*



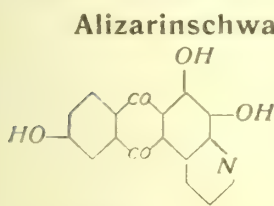
**Alizarinsaphirol** B (Bayer), der älteste Vertreter der sauren Anthracenfarbstoffe. Dargestellt nach *D.R.P.* 96364 (Friedländer 5, 246), indem 30 kg Anthrarufin (1,5-Dioxyanthrachinon) mit 120 kg Schwefelsäure von 20%  $\text{SO}_3$ -Gehalt auf 120° erhitzt werden, bis sich die Disulfosäure beim Eingießen einer Probe in Wasser klar löst.

Nun werden weitere 380 kg Schwefelsäure 60° Bé. hinzugefügt und bei 20–30° 80 l einer Nitriersäure, enthaltend 16 kg  $\text{HNO}_3$ , zufließen gelassen und auf 60° erhitzt. Die beim Erkalten sich abscheidende Dinitroanthrarufindisulfosäure wird abfiltriert, in 4000 l heißem Wasser gelöst und mit 500 l gesättigter Kochsalzlösung in das Natriumsalz übergeführt, das beim Erkalten auskristallisiert. Von diesem werden 5 kg in 250 l heißen Wassers gelöst und bei 30° 14 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l Salzsäure (33%  $\text{HCl}$ ) hinzugefügt. Die entstehende Diaminoanthrarufindisulfosäure kommt als grünschwarzes Pulver in den Handel. Zusatzpatente zu dem erwähnten Hauptpatente sind die *D.R.P.* 100136, 100137, 105501, 108362 (Friedländer 5, 247, 249, 250, 251). Vorzüglich lichtechter Egalisierfarbstoff ersten Ranges für Wollstück von rötlichblauem Ton, der Baumwolleffekte weiß läßt.

Alizarinsaphirol SE, *D.R.P.* 117892, 119228 (Bayer) ist die dem vorigen entsprechende Monosulfosäure und der wichtigste Farbstoff dieser Gruppe.

Alizarinsaphirol C (Bayer) ist eine weitere Marke von den vorigen entsprechenden Färb- und Echtheitseigenschaften.

*Ristenpart.*



**Alizarinschwarz** P (M.L.B.) ist Flavopurpurinchinolin und wird nach *D.R.P.* 54624 (Friedländer 2, 122) dargestellt, indem β-Amino-flavopurpurin mit 7 T. Schwefelsäure 66° Bé., 0,5 T. Glycerin und 0,5 T. Nitrobenzol langsam auf 110° erhitzt wird. Der Farbstoff ist als grünlichschwarzer Teig im Handel und dient zum Färben und Drucken chromgebeizter Baumwolle

und Wolle in licht-, walk-, wasch-, säure- und chlorechten violettgrauen bis schwarzen Tönen.

Alizarinschwarz S (M.L.B.) ist die Verbindung des vorigen mit 2 Mol. Bisulfit, kommt als dunkelbraune Lösung in den Handel und dient namentlich im Zeugdruck.

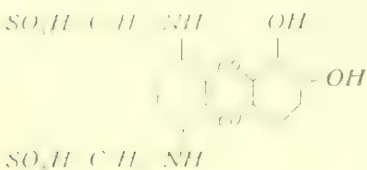
Alizarinschwarz S, SW, SRW, WR, WX (BASF) entsprechen Alizarinblauschwarz W (BASF). Die W-Marken entsprechen dem Naphthazarin selber, sind nur in heißem Wasser etwas löslich und dienen hauptsächlich in der Wollfärberei, die S-Marken sind die Bisulfitverbindungen, lösen sich mit gelbbrauner Farbe in Wasser und dienen für Druckzwecke.

Alizarinschwarz SRA in Teig (BASF) ist die Bisulfitverbindung des Kondensationsproduktes aus Naphthazarin und Anilin und wird nach *D.R.P.* 101152 [1897] (Friedländer 5, 327) dargestellt. Liefert ein chlorechtes Schwarz für Zeugdruck. *Ristenpart.*

**Alizarinsprithblau, -grün und -violett** (Bayer) sind spritlösliche Produkte, die sich durch besondere Lichtechtheit auszeichnen und zur Herstellung von Lacken dienen. *Ristenpart.*

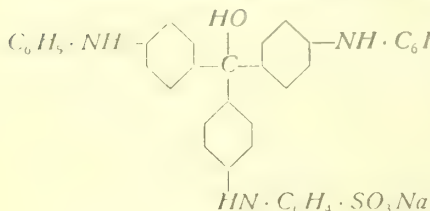
**Alizarinuranol R** (Bayer) [1910], saurer Alizarinfarbstoff, färbt ein besonders klares, lebhaftes Blau auf Wolle von vorzüglicher Lichtechtheit. Läßt Baumwolle weiß. Chrom, Eisen und Kupfer stumpfen den Ton ab. *Ristenpart.*

**Alizarinviridin DG, FF** (Bayer), Beizenfarbstoff der Anthrachinonreihe dargestellt durch Erhitzen von Alizarinbordeaux mit p-Toluidin und Sulfierung. Auf chromgebeizter Baumwolle gefärbt oder mit essigsauerm Chrom gedruckt, licht- und waschechte Blaugrün, die sich mit Chlorat ätzen lassen. Auch zum Färben mit tonerde- oder chromgebeizter Seide geeignet. *Ristenpart.*



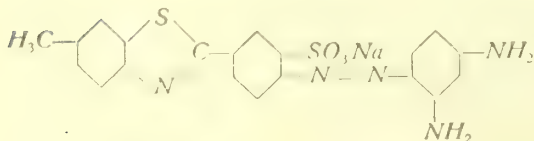
**Alkali-azoblau B, R, -violett B, R<sup>1</sup>** (Wülfig) und **Alkali-azurin 3G, G, R<sup>2</sup>** (Wülfig) sind substantive Baumwollfarbstoffe. Die Blau- und Violettmarken sind bereits in direkter Färbung ziemlich waschecht, Alkali-azurin erst durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol. *Ristenpart.*

**Alkali-blau 5R-R, B-7B** (BASF, Cassella, Geigy, Griesheim, Ciba, Kalle, M.L.B.), **D** (Agfa), saurer Triphenylmethanfarbstoff, dargestellt durch Sulfierung von Anilinblau (Triphenylrosanilin und p-Rosanilin gemischt) zur Monosulfosäure und Herstellung des Natriumsalzes. *E.P.* 1857 [1862]. Blaues Pulver, in Wasser farblos löslich, färbt Wolle im alkalischen (boraxhaltigen) Bade; das Blau muß aber nach dem Waschen erst durch Schwefelsäure entwickelt werden. Der Farbstoff egalisiert vorzüglich, ist aber mäßig lichtecht. *Ristenpart.*



**Alkalibordeaux B** (Wülfig), substantiver Baumwollfarbstoff. *Ristenpart.*

**Alkalibraun** (Wülfig) 1887, substantiver Azofarbstoff aus Primulin und m-Phenylendiamin, dunkelbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich; färbt Baumwolle im Soda-Glaubersalzbad rotbraun. Nachbehandlung mit Formaldehyd erhöht die Waschechtheit. *Ristenpart.*



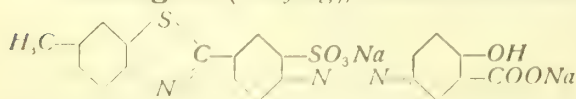
**Alkalibrillantblau B, 3B und G** (Wülfig), 1908, sind substantive Baumwollfarbstoffe von ähnlicher Reinheit wie Isaminblau (Cassella). *Ristenpart.*

**Alkalichlorid-Elektrolyse** s. Chloralkali-Elektrolyse.

**Alkaliechtgrün B, 3B, G, 3G** (Bayer), saure Triphenylmethanfarbstoffe für Wolle, alkali- und waschecht, chrombeständig; Baumwolleffekte nicht angefärbt. *Ristenpart.*

**Alkaliechtrot B, R** (M.L.B.), saure Azofarbstoffe für Wolle, licht- und schwefelecht. *Ristenpart.*

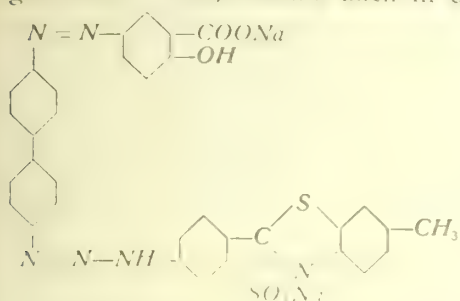
**Alkaligelb** (Wülfig), substantiver Azofarbstoff aus Primulin und Salicylsäure *D.R.P.* 48465 [1888] (Friedländer 2, 294). Rotes Pulver; färbt auf Baumwolle im Glaubersalzbad ein saure-,



<sup>1</sup> Durch *Benzamin-Azoblau* und *-Azoviolett* (1913) derselben Firma überholt.

<sup>2</sup> Entspricht *Benzoazurin* anderer Firmen.

licht- und ziemlich seifenechtes Gelb, das durch Nachkupfern noch licht- und waschechter wird, zugleich aber auch röter. Es kann auch aus seinen beiden Komponenten auf der Faser selbst erzeugt werden. Färbt Wolle in gleichem Tone und gleicher Tiefe an, deshalb auch in der Halbwollfärberei verwendet. *Ristenpart.*

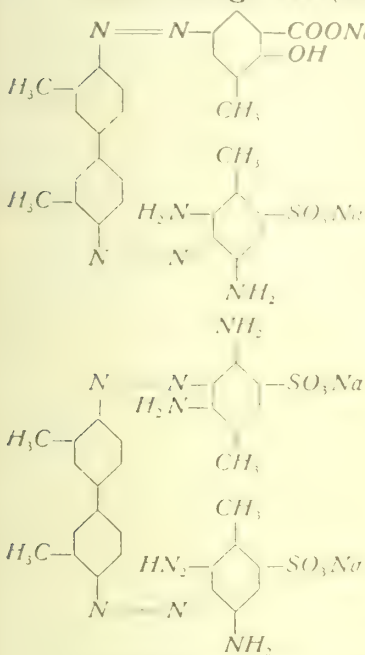


Die Marke R wird aus Benzidin und je 1 Mol. Salicylsäure und Primulin, *D. R. P.* 57095 [1889] (*Friedländer* 3, 749), dargestellt. Braungelbes Pulver, färbt Baumwolle in schwach alkalischem Glaubersalzbad säureecht, durch Alkali gerötet, ziemlich waschecht, mäßig lichtecht.

*Ristenpart.*

**Alkaligrün (Wülfig)** entspricht Azidingrün 2 B. Alkalicatechin und neubraun (Wülfig) sind substantive Baumwollfarbstoffe. *Ristenpart.*

**Alkaliorange GT (Wülfig)** substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und je 1 Mol. Kresotinsäure und m-Toluylendiaminsulfosäure (*D. R. P.* 31658, 44797, 47235 [1888], *Friedländer* 1, 465; 2, 349; 353) färbt Baumwolle unter Zusatz von 2 1/2 % Seife und 10 % Natriumphosphat mäßig lichtecht; Nachbehandeln mit Bichromat und Kupfervitriol erhöht Licht- und Waschechtheit. Durch Nachbehandeln mit Diazoparanitranilin entsteht ein wasch- und walkechtes Braun.



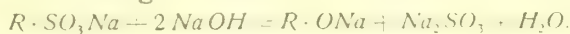
**Alkaliorange RT**, substantiver Disazofarbstoff aus Tolidin und 2 Mol. m-Toluylendiaminsulfosäure *D. R. P.* 40905 [1886] (*Friedländer* 1, 467), von ähnlichen Färb- und Echtheitseigenschaften wie die Marke GT.

*Ristenpart.*

**Alkalipurpurrot**, -rosa, -rot und rubin, sind substantive Baumwollfarbstoffe<sup>1</sup>.

*Ristenpart.*

**Alkalischmelzen.** Hierunter versteht man hauptsächlich die 1867 von KÉKULÉ, WURTZ und DUSART aufgefundene Methode zur Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in die entsprechenden Phenole durch Erhitzen mit Alkalien. Diese Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

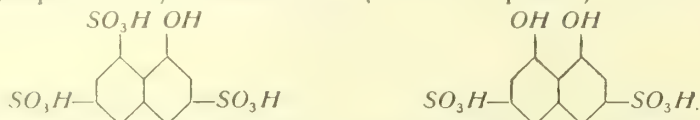


H. WICHELHAUS führte diese Reaktion im Jahre 1869 in die Technik ein, indem er Naphthalin-1-sulfosäure durch Verschmelzen mit Ätznatron in  $\alpha$ -Naphthol umwandelte. Zur gleichen Zeit begannen die Versuche, die Alkalischmelze auch für die technische Herstellung des Alizarins (s. d.) aus Anthrachinonsulfosäure nach der von C. GRAEBE, C. LIEBERMANN, H. CARO sowie von PERKIN aufgefundenen Methode zu verwerten.

<sup>1</sup> Die Alkalipurpurrot entsprechen den Benzopurpurinen, Alkalirubin dem Congorubin anderer Firmen.

Die Alkalischmelzen werden meist unter Verwendung von Ätznatron in gußeisernen Rührkesseln vorgenommen, die entweder mit direktem Feuer (ev. unter Verwendung von Öl- resp. Bleibädern) oder mit überhitztem Wasser oder Dampf geheizt werden (vgl. Alizarin und Naphthalin).

Hier und da verfährt man auch derart, daß man besonders für kleinere Quantitäten gußeiserne verschließbare Schmelzröhren benutzt, von denen eine größere Anzahl in einem Backofen gleichzeitig erhitzt werden (s. Resorcin). Wirkt schmelzendes Ätzalkali zu energisch ein, so kann man konzentrierte wäßrige Laugen (Druckschmelze) zur Umsetzung benutzen, ev. unter Verwendung von Rühr-Autoklaven; so entsteht z. B. aus der 1-Naphthol-3, 6, 8-trisulfosäure und 60% iger Natronlauge bei ca. 200° die 1, 8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (Chromotropsäure):



An Stelle der Natronlauge wird in einigen Fällen vorteilhaft Calciumhydroxyd als Alkali benutzt; das von LJINSKY (*B.* 36, 4196 [1903] und 37, 69 [1904]) aufgefunden Verfahren, das meistens mit Kalkbrei ausgeführt wird, führt den Namen „Kalkdruckschmelze“. Auf diese Weise läßt sich z. B. das 2-Oxyanthrachinon aus der Anthrachinon-2-sulfosäure herstellen.

Eine besondere Art der Alkalischmelzen sind die sogenannten Oxydations-schmelzen. Hierbei wird der Schmelze ein Oxydationsmittel wie Salpeter oder Chlorat zugesetzt und neben dem Ersatz der Sulfogruppen durch Hydroxyl gleichzeitig eine Oxydation bewirkt. Auf diese Weise wird z. B. aus der Anthrachinon-2-sulfosäure Alizarin (s. d.) hergestellt. Auffallenderweise entsteht aber beim Verschmelzen von p-Toluolsulfosäure mit Kaliumhydroxyd und Bleisuperoxyd hauptsächlich Benzoesäure (C. GRAEBE u. H. KRAFFT *B.* 39, 794, 2507 [1906]).

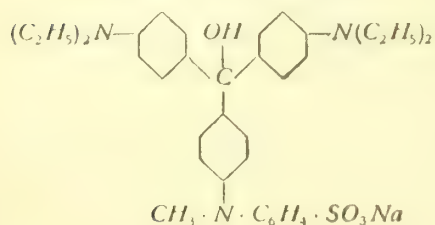
Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Indigo sowohl aus Phenylglycin-carbonsäure, als auch aus Phenylglycin durch Erhitzen mit Alkalien gewonnen wird. Das Alkali wirkt in diesem Falle als ein Mittel zur Abspaltung von Wasser (Kondensationsmittel). Um diese Wirkung zu erhöhen, werden dem Alkali Substanzen zugesetzt, die eine große Affinität zu dem gebildeten Reaktionswasser besitzen, wie z. B. gebrannter Kalk, Natriumamid etc.

Die Alkalischmelzen werden in der Technik der Zwischenprodukte und organischen Farbstoffe außerordentlich häufig angewandt, so z. B. zur Herstellung von Phenol, Resorcin, der Naphthole und der technisch eminent wichtigen Naphthol- und Aminonaphthol-Sulfosäuren. Von den Farbstoffen seien Alizarin, Indigo, Indanthren, Flavanthren erwähnt.

**Literatur:** H. WICHELHAUS: Sulfieren, Alkalischmelzen der Sulfosäuren, Esterifizieren. Leipzig 1911 — H. FLUCHTER, *Ch. Ztg.* 1914, 273. F. Ullmann.

**Alkalischwarz FF extra (Wülfig)** 1908, substantiver Baumwoll- und Halbwollfarbstoff, gut säureecht. Ristenpart.

**Alkaliviolett A (t. Meer)**, 6B (BASF, Ciba), C, CA (Cassella), O (M. L. B.), R,



LR (Bayer), 1886, saurer Triphenylmethanfarbstoff, dargestellt nach D.R.P. 27789, (Friedländer 1, 80) durch Kondensation von Methyl-diphenylamin mit Tetraäthyl-diaminobenzophenon und Sulfieren. Blauviolett Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Wolle in alkalischem, neutralem und saurem Bade gut egal und walkecht, aber nicht lichtecht.

Alkaliviolett 10B (*Bayer*), 1911, saurer Farbstoff von sehr klarem Ton und guter Alkaliechtheit. Da er auch in neutralem Bade auf Wolle zieht, für die Halb-  
wolleinbadfärberei geeignet.

*Ristenpart.*

**Alkaloide** ist die Bezeichnung für alle basischen Verbindungen, die von der lebenden Pflanze erzeugt werden, mit Ausnahme derjenigen, die als unmittelbare Spaltungsprodukte der Proteine, resp. als Bausteine zu ihrer synthetischen Bildung aufzufassen sind.

Die erste dieser Basen entdeckte im Jahre 1817 *Sertiurner*, Apotheker in Einbeck bei Hannover, indem er aus Opium das Morphin isolierte und seine Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, erkannte. Diese Entdeckung erregte großes Aufsehen; mit Eifer machte man sich daran, in den bekannten, officinellen Drogen nach analogen Substanzen zu suchen, und in schneller Folge wurde so aus dem Pflanzenreich eine Reihe wichtiger Stoffe aufgefunden: Narkotin (*Robiquet* 1817), Strychnin (*Pelletier* und *Caventou* 1818), Veratrin (*Meissner* 1818), Brucin (*Pelletier* und *Caventou* 1819), Chinin und Cinchonin (dieselben 1820), Coffein (*Runge* 1820), Sinapin (*Henry* und *Garot* 1825), Coniin (*Giesecke* 1827), Nicotin (*Posselt* und *Reimann* 1828), Atropin (*Mein* 1831) u. s. w.

Alle diese Körper erwiesen sich, ähnlich dem Morphin, als stickstoffhaltige, salzbildende Basen; deshalb die Benennung Alkaloid (alkaliähnlich), welche der ganzen Gruppe gegeben wurde, u. zw. blieben diese Produkte des Pflanzenreichs noch zwei Jahrzehntlang die einzig bekannten Vertreter dieser neuen Klasse von organischen Verbindungen.

Als aber *Runge* 1834 das Chinolin aus dem Steinkohlenteer und *Anderson* 1846 das Pyridin aus dem *Dipfelschen* Tieröl isolierten, als *Zinin* 1841 das Anilin durch Reduktion des Nitrobenzols erhielt und *Wuriz* 1848 die ersten Amine der Fettreihe darzustellen lehrte, wurden alle diese neuen Substanzen, obgleich sie dieselben basischen Eigenschaften wie die Alkaloide aufwiesen, denselben nicht zugereicht; man betrachtete sie vielleicht wegen ihres Mangels an ausgeprägter physiologischer Wirkung als verschieden genug von den vegetabilischen Basen, um eine besondere Körperklasse zu bilden, und die Bezeichnung Alkaloid blieb den alleinigen Basen pflanzlichen Ursprungs anhaften.

Erst später, u. zw. durch die ersten Untersuchungen von *Huber* 1867, *Willm* und *Caventou* 1873, *Weidel* 1874, *Königs* 1879 über die Konstitution des Nicotins, Cinchonins, Berberins, Narkotins, Piperins wurde ein Zusammenhang zwischen den beiden Basengruppen erkannt, u. zw. erwiesen sich die sämtlichen genannten Alkaloide als Derivate einer und derselben Grundsubstanz, des Pyridins.

Dieser Befund veranlaßte *Königs* (1880), der das Bedürfnis fühlte, dem Worte Alkaloid eine nicht mehr auf der Herkunft, sondern auf der chemischen Struktur beruhende Bedeutung zu geben, vorzuschlagen, unter diesem Namen nur diejenigen Basen aufzufassen, die als Abkömmlinge des Pyridins erkannt waren. Dieser Ansicht zufolge hätte man nun aus der Liste der Alkaloide zu streichen nicht nur einige, zwar nicht sehr zahlreiche Individuen, wie Coffein, Cholin, Betain, Sinapin, von denen man damals schon wußte, daß ihr Molekül keinen Pyridinring enthielt, sondern auch die große Schar der in ihrer chemischen Konstitution noch nicht erforschten Pflanzenbasen, obgleich sie doch mit den eigentlichen Alkaloiden in ihren chemischen und physiologischen Eigenschaften die engsten Analogien zeigten. Trotzdem fand *Königs'* Vorschlag Beifall, indem dadurch eine wichtige Gruppe organischer Verbindungen ihre streng wissenschaftliche Einheitlichkeit fand, und wurde allgemein angenommen. Aber nur für kurze Zeit; denn bald (1895) zeigten die Unter-

suchungen von LIEBERMANN, PINNER u. a. über Hygrin, Nicotin, Atropin in diesen Verbindungen das Vorhandensein eines andern stickstoffhaltigen Ringes, nämlich des fünfgliedrigen Ringes des Pyrrolidins. Seitdem wuchs unaufhörlich durch neue Entdeckungen die Zahl derjenigen pflanzlichen Basen, die in ihrem Molekül gar keine heterocyclischen Komplexe enthalten (Damascenin, Hordenin, Ephedrin, Narcein, Colchicin, Surinamin etc.) oder die, wenn solche vorhanden sind (wie beim Imidazol oder Indol), mit dem Pyridinring nichts zu tun haben.

Heute ist man zu der notwendigen Erkenntnis gekommen, daß kein gemeinsamer, konstitutioneller Charakter die zahlreichen, vegetabilischen Basen unter sich vereinigt, und daß die Pflanze befähigt ist, basische Produkte zu erzeugen, die in chemischer Hinsicht den verschiedensten Gruppen der organischen Klassifikation angehören. Will man das Wort Alkaloid weiter gebrauchen, wozu eine jahrhundertlange Gewohnheit wohl zwingt, so muß man darauf verzichten, es als die Überschrift einer natürlichen, chemisch begründeten Körperklasse betrachten zu wollen und zum ursprünglichen Begriff zurückkehren, der als Alkaloide alle naturellen, mit basischen Eigenschaften ausgestatteten Verbindungen zusammenfaßt.

Dieser Definition sollte jedoch, nach der Meinung des Autors, eine Einschränkung gemacht werden. Sie betrifft eine Reihe im Pflanzenreich aufgefundener Substanzen, die zugleich schwach basische und schwach saure Eigenschaften aufweisen und dadurch zwischen den echten Pflanzensäuren und den echten Alkaloiden eine intermediäre Stellung einnehmen. Diese Substanzen (Tyrosin, Arginin, Leucin, Asparagin, Glutamin etc.) sind in ihrer chemischen Konstitution durch die gemeinsame Atomgruppe  $-CH < \begin{smallmatrix} COOH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  charakterisiert und bilden unter dem Namen Aminosäuren eine scharf abgegrenzte Körperreihe.

Es wirft sich nun die Frage auf: Sollen die Aminosäuren unter den Pflanzensäuren oder unter den Alkaloiden eingereiht werden, oder ist es zweckmäßiger, sie in ihrer intermediären Stellung als besondere Gruppe fortbestehen zu lassen?

Bekanntlich finden sich die meisten dieser Aminosäuren unterschiedslos im Pflanzen- und Tierreich und stehen genetisch in naher und direkter Beziehung zu den Eiweißstoffen; sie entstehen aus letzteren, ebensowohl *in vitro* als *in vivo* durch hydrolytische Spaltung und können vom lebenden Organismus für die synthetische Neubildung der Proteine als Bausteine wieder benutzt werden, zwei Eigenschaften, die den anderen naturellen Basen vollständig fehlen. Sie spielen also offenbar eine ganz andere biologische Rolle als die eigentlichen Alkaloide, obwohl sie, wie weiter unten erörtert werden soll, nicht ohne genetischen Zusammenhang mit ihnen zu sein scheinen. Sie unterscheiden sich übrigens auch chemisch von den anderen vegetabilischen Basen durch eine Reihe charakteristischer Merkmale, und physiologisch durch ihren Mangel an jeder ausgesprochenen Wirkung auf den tierischen Organismus.

Aus allen diesen Gründen müssen die Aminosäuren eine besondere Körpergruppe neben den Alkaloiden bilden und werden im folgenden außer Betrachtung bleiben.

**Vorkommen.** Die Alkaloide finden sich im ganzen Pflanzenreich verbreitet, doch auf die verschiedenen Pflanzenklassen und -familien sehr ungleichmäßig verteilt. Die weitaus größte Zahl der alkaloidführenden Pflanzen gehört der Klasse der Dicotyledonen an; unter den Monocotyledonen ist fast nur die Familie der Colchicaceen, die sich in dieser Hinsicht auszeichnet. In noch geringerer Zahl finden sich Alkaloide bei den Gymnospermen und Kryptogamen.

Bei den Dicotyledonen zeigen einige Familien (Papaveraceen, Solanaceen, Ranunculaceen, Rubiaceen, Apocynaceen) einen besonderen Reichtum an Alkaloiden, während andere daran sehr arm sind; nur ausnahmsweise sind sie z. B. in den drei großen Familien der Labiaten, Rosaceen und Compositen zu finden; es ist auffallend, daß die Pflanzen dieser letzteren Familien gerade diejenigen sind, die im Gegenteil in größerer Menge aromatisch riechende Stoffe hervorzubringen vermögen.

Im allgemeinen werden die kompliziert zusammengesetzten Alkaloide nur bei den Dicotyledonen aufgefunden, während die Monocotyledonen und die Kryptogamen einfachere Verbindungen enthalten. Dies ist aber keine ausnahmslose Regel (Colchicin, Ergothionin), und es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß das Vermögen, komplizierte basische Körper zu erzeugen, mit der höheren Entwicklungs-

stufe und mit der zunehmenden morphologischen Differenzierung der Pflanzen immer parallel geht.

Es ist höchst selten, daß die alkaloidführenden Pflanzen nur ein einziges Alkaloid enthalten; manche Beobachtungen eines solchen Falles (Tabak, Pfeffer, Zeitlose) sind durch nähere Untersuchungen hinfällig geworden. Im Gegenteil sind fast regelmäßig in derselben Pflanze mehrere, oft zahlreiche (bis über 20) verschiedene Alkaloide nebeneinander vorhanden (Opium, Chinarinde, Corydalisknollen). In diesem Falle sind diese Körper immer chemisch, oft auch physiologisch, einander nahe verwandt.

Früher glaubte man annehmen zu dürfen, daß ein und dasselbe Alkaloid fast nie in botanisch fernstehenden Pflanzen vorkam, daß also ein solches charakteristisch für eine bestimmte Familie, ja sogar für eine Gattung sei. Auch hier weiß man heute, daß die Regel nur für eine relativ kleine Zahl komplizierter Alkaloide gilt, indem durch die neueren Untersuchungen im Gegenteil die Zahl der vegetabilischen Basen fortwährend gewachsen ist, die in Pflanzen angetroffen wurden, welche in keinerlei botanischer Beziehung zueinander stehen.

Der Alkaloidgehalt der Pflanzen schwankt zwischen sehr weiten Grenzen. Bei einigen Arten verringert er sich bis auf Spuren, bei anderen dagegen kann er bis auf 10% des trockenen Pflanzenteiles steigen. Dieser Gehalt variiert übrigens stark je nach der Entwicklungsperiode der Pflanze, der Jahreszeit, der äußeren Bedingungen u. s. w.; er kann auch durch Kultur und Selektion stark beeinflußt werden.

Alkaloide können in sämtlichen Pflanzenteilen vorkommen. Wie ERRERA, CLAUTRIAU u. a. nachgewiesen haben, bilden sie sich vornehmlich in den in kräftiger Entwicklung begriffenen Geweben. Von da aus wandern sie in andere Teile der Pflanze, wo sie sich aufspeichern. Diese Teile sind von Fall zu Fall verschieden. Am häufigsten treten die Alkaloide in den Blättern, Früchten und Samen auf, oft auch in den Blüten oder Wurzeln, bei Baumpflanzen auch in der Rinde. Solche Lokalisierungen sind in pharmakologischer Hinsicht von großer Bedeutung.

Die Alkaloide kommen in der Pflanze nicht in freiem Zustande vor, sondern immer als Salze an Säuren gebunden, u. zw. an gewöhnliche im Pflanzenreiche allgemein verbreitete Säuren, wie Oxal-, Äpfel-, Bernstein-, Citronen-, Gerbsäure, oder an spezielle Säuren, die den betreffenden Pflanzen eigentümlich sind (China-, Mekon-, Aconit-, Veratrum-, Chelidonsäure).

Über die Darstellung der Alkaloide s. Alkaloid-Gewinnung.

**Eigenschaften.** Die meisten Alkaloide sind feste und krystallisierte Verbindungen; einige sind amorph oder konnten noch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Wenige sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Coniin, Arecolin, Nicotin, Pyrrolidin, Hygrin, Spartein).

Die festen Alkaloide zeigen im allgemeinen einen bestimmten Schmelzpunkt, zersetzen sich aber bei weiterem Erhitzen und sind nicht destillierbar. Einige lassen sich dennoch bei gewöhnlichem Drucke, oder besser im Vakuum, unzersetzt sublimieren (Strychnin, Solanin, Veratrin, Morphin, Narkotin). Alle sind in der Kälte geruchlos. Die flüssigen Alkaloide können dagegen unzersetzt destilliert werden.

Die Lösungen fast aller Alkaloide, resp. ihrer Salze, sind durch einen ausgesprochenen Geschmack ausgezeichnet; im allgemeinen schmecken die festen Alkaloide bitter, die flüssigen scharf und brennend.

Eine sehr kleine Zahl von Alkaloiden besitzt in freiem Zustand oder als Salze eine deutliche (gelbe oder rote) Farbe (Berberin, Corydalisalkaloide, Sanguinarin,

Harmalin, Sinapin). Eine größere Zahl zeigt charakteristische Absorptionsspektren oder Fluoreszenzerscheinungen (Chinin, Cocain, Damascenin, Harmalin, Sanguinarin).

In ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigen die Alkaloide die größte Mannigfaltigkeit. Im allgemeinen sind sie in Alkohol leicht löslich, etwas weniger in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol, Benzol, noch weniger in Petroleumäther. In Wasser sind nur die einfachsten Basen, und insbesondere die betainartig konstituierten, löslich. Das Verhalten der Alkaloide zu den üblichen Solventien ist dennoch ein sehr verschiedenes, was in praktischer Hinsicht, z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Bedeutung ist.

Die große Mehrzahl der Alkaloide besitzt optisches Drehungsvermögen, u. zw. sind die meisten linksdrehend. Unter denjenigen, die ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht sind, weiß man von Papaverin, Berberin, Betain, Narcein, Coffein, Piperin, daß sie in ihrem Molekül kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten; von Atropin, Lupanin, Laudanin, Gnoscopin, daß sie rac. Verbindungen darstellen.

Gegen Lackmus und andere Indikatoren zeigen die meisten Alkaloide alkalische Reaktionen. Einige (Betain, Trigonellin, Papaverin, Coffein, Colchicin, Piperin) reagieren neutral. Manche, wie Cocain, Arecaidin, Morphin, Cuprein, Pilocarpin, Coffein besitzen gleichzeitig schwach saure Eigenschaften und lösen sich in Ätzalkalien.

**Nachweis.** Identifizierung und Bestimmung der Alkaloide beanspruchen in pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht die größte Bedeutung. Die zahlreichen, zu diesen Zwecken ausgearbeiteten Methoden eingehend zu besprechen, würde außerhalb des Rahmens dieses Artikels stehen. Es sei darüber nur folgendes erwähnt:

Allen Alkaloiden kommt das gemeinsame Verhalten zu, mit einigen Reagenzien unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen zu geben, was den Nachweis der kleinsten Mengen dieser Substanzen erlaubt. Dieses Verhalten ist zwar nicht allein den Alkaloiden eigen, sondern entspricht überhaupt den meisten organischen Basen; es hat trotzdem wegen seiner großen Empfindlichkeit für den Nachweis der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen seine hauptsächlichste Anwendung gefunden.

Die gebräuchlichsten, allgemeinen Fällungsreagenzien der Alkaloide sind:

Jod-Jodkaliumlösung (Reagens von BOUCHARDAT);  
Kalium-Wismutjodid (DRAGENDORFF);  
Kalium-Cadmiumjodid (MARMÉ);  
Kalium-Mercurijodid (MAYER);  
Phosphormolybdänsäure (SONNENSCHNITT);  
Phosphorwolframsäure (SCHEIBLER);  
Platin-, Quecksilber- und Goldchlorid;  
Pikrinsäure;  
Pikrolonsäure (KNORR);  
Tannin;  
Kaliumbichromat;  
Ferrocyankalium.

Die Identifizierung der einzelnen Alkaloide geschieht durch ihre Elementaranalyse und die Bestimmung der physikalischen Konstanten, wenn die Menge der zur Verfügung stehenden Substanz es erlaubt, die mikroskopische Untersuchung der Krystalle, das spektroskopische Verhalten der Lösungen, die Beobachtung der physiologischen Wirkung, die Anwendung spezieller Farbenreagenzien. Die meisten Alkaloide geben nämlich in Berührung mit gewissen Reagenzien Anlaß zu Farbenercheinungen, deren chemische Ursachen uns noch unbekannt sind, welche aber für jede der betreffenden Basen charakteristisch sind und als Identitätsreaktionen dienen. Die gebräuchlichsten dieser Farbenreagenzien sind:

Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure (Reagens von ERDMANN);  
Molybdänsäure in konz. Schwefelsäure (FRÖHDE);  
Vanadinsäure " " (MANDELIN);  
Selenige Säure " " (LALON);  
Formaldehyd " " (MARQUIS);  
Chromsäure " "  
Chlorwasser und Ammoniak.

**Konstitution.** Da die meisten Alkaloide eine ziemlich komplizierte Zusammensetzung besitzen, so gehört die Erschließung ihrer Konstitution zu den schwierigsten, aber auch reizvollsten Aufgaben der organischen Chemie. Sie hat seit einem fast

vollen Jahrhundert unzählige Forscher beschäftigt und hat heute für eine beträchtliche Zahl der bekannten Basen, u. zw. für die meisten praktisch wichtigsten, ihr volles Ziel erreicht.

Diese Aufgabe zerfällt für gewöhnlich in zwei Hauptteile: man muß erstens die verschiedenen chemischen Funktionen, die im Molekül des in Frage stehenden Alkaloids enthalten sind, bestimmen, und zweitens die Struktur des innern Kohlenstoff-Stickstoffskelets des Moleküls festsetzen, indem man die einfachste Stammsubstanz, zu welcher das Alkaloid in genetischer Beziehung steht, herauszuschälen sucht.

Die Methoden, die zur Lösung dieser beiden Probleme dienen können, sind im allgemeinen dieselben wie in der übrigen organischen Chemie; doch haben sich im besonderen Gebiete der Alkaloide einige derselben als besonders fruchtbringend erwiesen; sie sollen deswegen hier kurz zusammengefaßt werden.

Die verschiedenen Funktionen, die im Molekül der Alkaloide vorhanden sind, hängen in erster Linie von der Bindungsart der in ihm enthaltenen Stickstoff- und Sauerstoffatome ab. Was zuerst den Stickstoff betrifft, so läßt sich darüber folgendes sagen:

Manche Alkaloide, die mehrere Atome Stickstoff enthalten (Strychnin, Coffein, Harmalin, Pilocarpin) sind nichtsdestoweniger einsäurige Basen. Die Analyse ihrer Salze wird über diesen Punkt Aufschluß geben.

Die allgemeinen Reaktionen der organischen Basen mit Jodalkylen, Säureanhydriden oder -chloriden, salpetriger Säure u. s. w., werden lehren, ob das untersuchte Alkaloid zur Klasse der primären, sekundären, tertiären oder quaternären Basen gehört. Es hat sich gezeigt, daß alle vier Typen bei den Pflanzenbasen vertreten sind. Einige wenige, meist einfach gebaute Alkaloide (Isoamylamin, Putrescin, Tyramin, Adenin) sind primäre Basen. Etwas zahlreicher sind diejenigen (Pyrrolidin, Coniin, Pseudo-hyoscyamin, Damascenin, Ephedrin, Nornarcein, Surinamin), die sekundäre Natur aufweisen. Die bei weitem größte Zahl der Alkaloide sind tertiäre Basen. Im Cholin endlich, sowie in der Gruppe der Betaine, findet man einige Vertreter der quaternären Basen.

Viele Alkaloide entwickeln bei starkem Erhitzen mit Ätzalkalien oder Kalk Mono-, Di- oder Trimethylamin; sie besitzen also eine oder mehrere Methylgruppen, an Stickstoff gebunden. Eine Methode zur Bestimmung dieser Methylimidgruppen, beruhend auf der trockenen Destillation der Jodhydrate in Gegenwart von konz. Jodwasserstoffsäure, ist von HERZIG und MEYER ausgearbeitet worden. Mit ihrer Hilfe hat es sich ergeben, daß eine sehr große Zahl von Alkaloiden am Stickstoff methyliert ist. Dagegen ist ein anderes Alkyl (Äthyl oder homologe Radikale) in Stickstoffbindung bei den Pflanzenbasen noch nie aufgefunden worden.

Die Einwirkung von Mineralsäuren oder wässerigen Alkalien auf gewisse Alkaloide (Piperin, Colchicin; Physostigmin) bewirkt ferner eine hydrolytische Spaltung in eine sekundäre Base und eine Säure, was auf eine amidartige Struktur (Gruppe =  $N-CO-R$ ) hindeutet. In den Alkaloiden der Xanthingruppe sind ebenfalls solche Gruppen anzunehmen.

Die Funktionen, die von der Bindungsart des Sauerstoffatoms abhängen, sind bei den Alkaloiden sehr verschiedenartig.

Alkoholische Hydroxylgruppen werden durch Acylierung (mit Essigsäureanhydrid, Acetyl- oder Benzoylchlorid) sowie durch Einwirkung der Phosphorchloride oder wasserentziehender Mittel nachgewiesen. So sind solche Hydroxyle bei den Chinaalkaloiden, beim Atropin, Ephedrin, Conhydrin u. s. w. aufgefunden worden.

Phenolhydroxyle erteilen gewissen Alkaloiden (Morphin, Cuprein, Laudanin, Corybulbin, Hordenin) die Eigenschaft der Löslichkeit in fixen Alkalien.

Freie Carboxylgruppen sind nur bei wenigen Pflanzenbasen (Arecaidin, Surinamin, Narcein) vorhanden, die dadurch die Fähigkeit erlangen, auch in kohlensaurigen Alkalien löslich zu sein und mittels Alkohols und Chlorwasserstoffs esterifiziert zu werden. In einigen Fällen (Pilocarpin, Hydrastin, Narkotin) erscheint das doppelte Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls und einer Carboxylgruppe erst nach Behandlung mit einer Mineralsäure, woraus zu schließen ist, daß diese beiden Gruppen sich im ursprünglichen Alkaloid gegenseitig lactonartig sättigen. Andererseits ist in der Klasse der als Betaine aufzufassenden, ziemlich zahlreichen Alkaloide (Betain, Stachydrin, Betonicin, Trigonellin, Hecymin, Ergothionin, Hypaphorin) wenigstens bei den freien Basen die Carboxylgruppe mit einer am fünfwertigen Stickstoffatom haftenden Hydroxylgruppe gesättigt.

Viele Pflanzenbasen sind gleichzeitig Ester; sie werden durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren, manchmal auch schon mit Wasser verseift und in einen Alkohol und eine Säure gespalten (Sinapin, Arecolin, Atropin, Cocaalkaloide, Damascenin). Bei mehreren Alkaloiden (Sinalbin, Carnin, Vernin, Solanin, Achillein, Vicin, Casimirin) ist der dabei auftretende stickstofffreie Bestandteil ein Zucker, resp. eine Pentose, wodurch das betreffende Alkaloid zugleich als ein Glucosid, resp. Pentosid erscheint.

Eine noch größere Zahl von Alkaloiden ist als Äther, u. zw. des Methylalkohols oder des hypothetischen Methylenglykols charakterisiert, indem sie eine oder mehrere Methoxyl- ( $-OCH_3$ )

oder Methylendioxygruppen ( $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O}-\text{CH}_2- \end{smallmatrix}$ ) enthalten. Andere homologe Alkyle finden sich ebensowenig an Sauerstoff wie an Stickstoff gebunden bei den Pflanzenbasen. Zum Nachweis und Bestimmung der Methoxylgruppen dient die Methode von ZEISEL, welche auf dem Erhitzen der Substanz mit konz. Jodwasserstoffsäure beruht, wobei Jodmethyl abgespalten wird und ein Phenol oder Alkohol zurückbleibt. Methoxylgruppen wurden so im Chinin, Brucin, Aconitin, Emetin, Berberin, Hydrastin, in den meisten Opiumalkaloiden und in vielen anderen nachgewiesen. Methylendioxygruppen sind vorhanden im Piperin, Narcein, Hydrastin, Narkotin, Berberin, Canadin etc.

Die Funktion Aldehyd ist bis jetzt in keinem natürlichen Alkaloid aufgefunden worden. Einige dagegen (Hygrin, Narcein, Xanthalin) enthalten eine Ketongruppe, die sich durch ihre Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nachweisen läßt.

Die zweite Aufgabe, die bei der Ermittlung der Konstitution der Alkaloide obliegt, ist, wie oben erwähnt, die Struktur des inneren Kohlenstoff-, resp. Kohlenstoff-Stickstoffskelets festzustellen, welches das Zentrum des Moleküls und die Unterlage für die verschiedenen funktionellen Gruppen bildet. Zu diesem Zwecke bedarf es stark eingreifender Reaktionen, die einen tiefergehenden Abbau der Verbindung bis auf die beständige Muttersubstanz bewerkstelligt. Solche Reaktionen sind hauptsächlich.

Die Einwirkung stark oxydierender Mittel (Kaliumpermanganat, Chromsäure, Salpetersäure);

die Destillation über Zinkstaub,

die Kalischmelze.

Unter dem Einfluß dieser Agenzien werden meistens alle am wenigsten widerstandsfähigen Teile des Moleküls abgetrennt, Wasserstoffatome wegoxydiert, sauerstoffhaltige Gruppen reduziert, Seitenketten abgespalten oder in Carboxylgruppen verwandelt, und es bleibt als beständiges Endprodukt eine relativ einfach zusammengesetzte Verbindung, die vielfach als die gesuchte Grundsubstanz des betreffenden Alkaloids anzusehen ist.

Bei den meisten Pflanzenbasen hat es sich herausgestellt, daß der so herausgeschälte Kern ihres Moleküls durch eine ringförmig geschlossene Kette gebildet wird. So liefern viele Alkaloide (Ephedrin, Hordenin, Berberin, Opium- und Hydrastisbasen) durch energische Oxydation aromatische Säuren und enthalten hiermit den Benzolring als Kern ihres Moleküls. Morphin, Codein, Thebain geben durch Zinkstaubdestillation Phenanthren und sind als Derivate dieses Kohlenwasserstoffes anzusehen.

Zahlreiche Alkaloide legen in ähnlicher Weise einen stickstoffhaltigen Ring an den Tag und enthüllen sich als Derivate des Pyridins und des Pyrrols, oder der Kombination dieser Ringe mit dem des Benzols (Chinolin, Isochinolin, Indol). So liefern Nicotin, Atropin, Cocain durch Oxydation Carbonsäuren des Pyridins, Hygrin eine Pyrrolidincarbonsäure, Strychnin eine Indolcarbonsäure; alle Chinaalkaloide zersetzen sich bei der Kalischmelze unter Bildung von Chinolin. In anderen Pflanzenbasen sind weiter noch andere heterocyclische Gebilde (Imidazol, Purin, Chinuclidin, Tropanin) aufgefunden worden (s. die weiter unten zusammengestellte Übersicht).

Diese Befunde geben eine Erklärung für die fast allgemein beobachtete Festigkeit, mit welcher das Stickstoffatom der meisten Alkaloide in dem übrigen Molekularkomplex gebunden ist; dieses Atom ist nämlich integrierender Teil eines Ringes. Trotzdem ist es in manchen Fällen gelungen, es aus dem Molekül herauszuschaffen und so neue, wertvolle Aufschlüsse über den innern Bau des Moleküls zu gewinnen (HOFMANNsche Methode der erschöpfenden Methylierung, Einwirkung von  $PCl_5$  oder  $PBr_5$  nach v. BRAUN u. s. w.).

Selbstverständlich sind zur vollständigen Kenntnis der Konstitution eines Alkaloids weitere Untersuchungen nötig, welche vor allem die Bindungsart und die Stellungen der funktionellen Nebengruppen, Seitenketten u. s. w. um den Kern sowie die Hydrierungsstufe desselben festzustellen bezwecken. Auf solche, oft die größte Ausdehnung verlangende Untersuchungen kann hier nicht eingegangen werden.

Endlich bildet hier, wie in den übrigen Teilen der organischen Chemie, die Synthese die letzte und endgültige Kontrolle der durch die Abbaumethoden ermittelten Konstitution. Totalsynthesen sind heute für viele natürliche Alkaloide u. zw. für einige schon recht kompliziert zusammengesetzte (Piperin, Coniin, Atropin, Nicotin, Coffein, Theobromin, Papaverin, Narkotin, Narcein, Berberin) realisiert worden. Andere Alkaloide dagegen, u. zw. mehrere der praktisch wichtigsten, wie Chinin, Morphin, Strychnin, Aconitin, Colchicin harren noch auf ihre künstliche Darstellung.

Diese Totalsynthesen (mit Ausnahme vielleicht der des Coffeins) beanspruchen bis jetzt nur ein wissenschaftliches Interesse und besitzen noch keine technische Bedeutung. Anders verhält es sich mit einigen Partialsynthesen, d. h. mit der Umwandlung eines natürlichen Alkaloids in ein anderes wertvolleres, von denen einige (Darstellung von Codein aus Morphin, von Cocain aus seinen Nebenalkaloiden u. s. w.) fabrikmäßig betrieben werden und deswegen in den betreffenden speziellen Kapiteln dieser Enzyklopädie besprochen werden.

### Einteilung der Alkaloide.

Die Einteilung der Alkaloide kann von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus, dem botanischen und dem chemischen, geschehen. Im ersten Falle sind sie nach ihrem Vorkommen in denselben Pflanzengattungen und -familien einzureihen und die so aufgestellten Gruppen nach der botanischen Klassifizierung zu ordnen. Diese Art der Einteilung hat den großen Vorteil, daß sie erlaubt, alle zurzeit bekannten Pflanzenbasen, wenn man nur ihrer Herkunft sicher ist, in das System einzureihen. Auch in praktischer und pharmakologischer Hinsicht hat sie ihren Nutzen, indem sie die Operationen der Trennung, Isolierung und Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Drogen besser zu übersehen erlaubt. Dagegen besitzt sie den Nachteil, Basen einander näher zu bringen, die chemisch weit entfernt sind. Sie führt außerdem in Verlegenheit in allen, immer zahlreicher werdenden Fällen, wo dasselbe Alkaloid sich als in mehreren, oft botanisch sehr verschiedenen Pflanzen vorkommend erweist. Trotzdem ist diese Einteilung in manchen vortrefflichen Büchern angenommen; auch in dem vorliegenden Werke findet sie ihre Anwendung (vgl. auch Alkaloidgewinnung sowie die technisch wichtigen Alkaloide unter den betreffenden Stichworten).

Von den wichtigsten Hauptgruppen, die in dieser Beziehung unter den Alkaloiden aufgestellt worden sind, seien hier folgende angeführt:

Pflanzenfamilie	Alkaloidgruppen	Hauptvertreter
Palmen . . . . .	Alkaloide der Betelnußpalme	Arecaidin
Liliaceen . . . . .	" " Veratrumarten	Veratrin
" . . . . .	" " Herbstzeitlose	Colchicin
Piperaceen . . . . .	" des Pfeffers	Piperin
Cruciferen . . . . .	" der Senfsamen	Sinapin
Papilionaceen . . . . .	" " Lupinensamen	Lupinin
Erythroxylaceen . . . . .	" " Cocablätter	Cocain
Rutaceen . . . . .	" " Jaborandiblätter	Pilocarpin
" . . . . .	" " Angosturarinde	Cusparin
Papaveraceen . . . . .	" des Opiums	Morphin
" . . . . .	" " Schöllkrauts	Chelidonin
Fumariaceen . . . . .	" der Corydalisarten	Corydalin
Myrtaceen . . . . .	" " Granatbaumrinde	Pelletierin
Loganiaceen . . . . .	" " Strychnosarten	Strychnin
Umbelliferen . . . . .	" des Schierlings	Coniin
Apocynaceen . . . . .	" der Alstoniarinden	Alstonin
" . . . . .	" " Quebrachorinden	Aspidospermin
" . . . . .	" " Pereirorinde	Geissospermin
Solanaceen . . . . .	" " Atropa- und Hyoscyamusarten	Atropin
" . . . . .	" des Tabaks	Nicotin
" . . . . .	" der Solanumarten	Solanin
Rubiaceen . . . . .	" " Chinarinden	Chinin
Ranunculaceen . . . . .	" " Aconitumarten	Aconitin
" . . . . .	" " Hydrastis canadensis	Hydrastin
Berberidaceen . . . . .	" von Berberis vulgaris	Berberin

Das zweite Prinzip der Einteilung der Pflanzenbasen ist das chemische; es sucht die Alkaloide, wie alle übrigen organischen Verbindungen, nach der Kon-

stitution ihres Moleküls zu klassifizieren. Leider ist diese Konstitution für eine sehr große Anzahl der natürlichen Basen noch vollständig unbekannt, was sofort dazu zwingt, zahlreiche Körper vorläufig außer dem System zu lassen und in einer besonderen Gruppe, unter dem Titel: „Alkaloide unbekannter Konstitution“, in ein buntes Gemisch zusammenzubringen.

Dagegen erleichtert diese Anordnung des Stoffes alle wissenschaftlichen Betrachtungen über den chemischen Zusammenhang der Alkaloide unter sich, die Beziehungen zwischen ihren physiologischen Eigenschaften und dem Bau ihres Moleküls, ihre Bildungsweise in den Pflanzen und ihre biologische Bedeutung, die Verwandlungen ineinander, welche sowohl im lebenden Organismus als in vitro realisiert werden, das Verständnis ihrer partiellen und vollständigen Synthesen u. s. w. In rein wissenschaftlicher Hinsicht bietet also diese zweite, auf chemischer Grundlage stehende Einteilung trotz ihrer Unvollkommenheit die größten Vorteile. Es möchte deshalb hier eine Übersicht der wichtigsten, in ihrer Konstitution heute bekannten Alkaloide nach dieser Einteilung folgen, mit Angaben ihrer empirischen und aufgelösten Formeln.

## Gruppe I: Aliphatische Basen.

### 1. Untergruppe: Sauerstofffreie Amine.

Methylamin,  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ , in Mercurialisarten, Runkelrübe, Calamuswurzel.

Trimethylamin,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , in Chenopodium vulvaria, Arnica montana, Fliegenschwamm, Runkelrübe und zahlreichen anderen Pflanzen.

Isoamylamin,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ ,  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , im Tabak, Steinpilz.

Putrescin,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , im Steinpilz, Datura, Mutterkorn.

Tetramethylputrescin,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ , in Hyoscyamus muticus.

Guanidin,  $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ , in Vicia, Beta u. s. w.

### 2. Untergruppe: Quarternäre, sauerstoffhaltige Basen.

Cholin,  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , in den verschiedensten Pflanzengattungen.

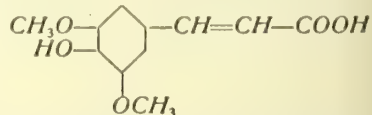


Betain,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-COOH}$ , in der Runkelrübe, Gerste, Wicke, Kartoffelblättern, Lycium barbarum u. s. w.



Muscarin,  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (Konstitution noch nicht endgültig festgestellt, aber in naher Beziehung zu den zwei vorhergehenden), im Fliegenschwamm und anderen Giftpilzen, in Cannabis indica.

Sinapin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ , in den Senfsamen, ein Ester des Cholins mit der Sinapinsäure



Sinalbin,  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{15}$ , in den Senfsamen; zerfällt bei der Hydrolyse in Sinapinbisulfat, p-Oxybenzylcyanid und Dextrose.

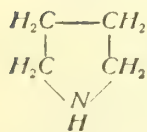
## Gruppe II: Derivate des Pyrrolidins.

Pyrrolidin,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$  (F. I), im Tabak und Opium.

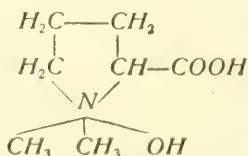
Stachydrin,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (F. II), in Stachys tuberosa, Citrus aurantium.

Betonicin,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (F. III), in Betonica officinalis.

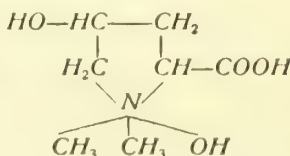
Hygrin,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$  (F. IV) in den Cocablättern.



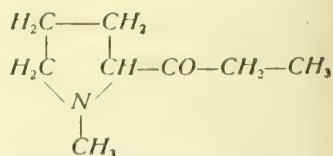
I. Pyrrolidin.



II. Stachydrin.



III. Betonicin.

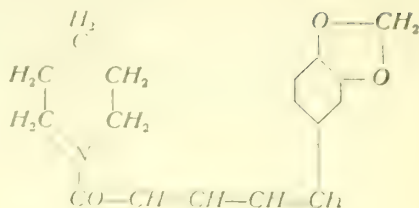


IV. Hygrin.

## Gruppe III: Derivate des Pyridins.

## 1. Untergruppe: Derivate des Piperidins.

Piperin,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , im Pfeffer; ist Piperidin, dessen Imidwasserstoff durch das Radikal der Piperinsäure substituiert ist:

2. Untergruppe: Derivate des  $\alpha$ -Propylpyridins (Schierlingsalkaloide).

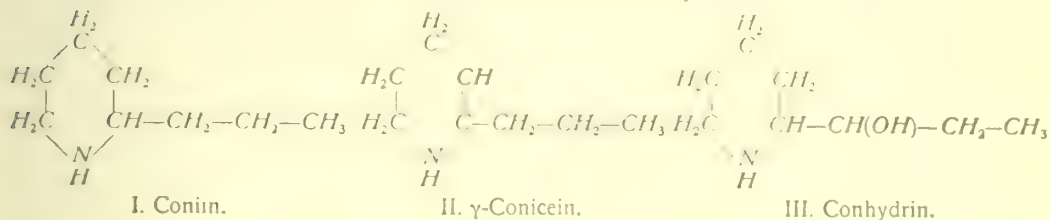
Coniin,  $C_8H_{17}N$  (F. I).

Methylconiin,  $C_9H_{19}N$ , am Stickstoff methyliertes Coniin.

$\gamma$ -Conicein,  $C_8H_{15}N$  (F. II).

Conhydrin,  $C_8H_{17}NO$  (F. III).

Pseudoconhydrin,  $C_8H_{17}NO$ , Stereo-isomeres des Conhydrins.



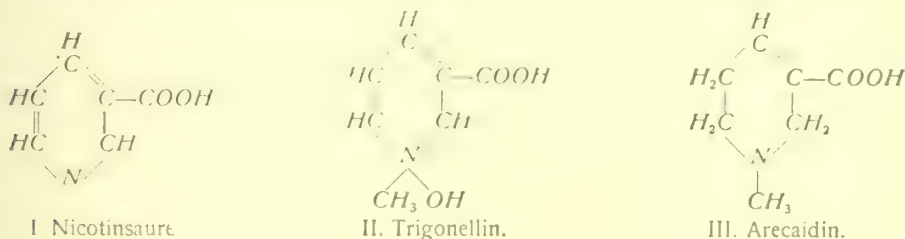
## 3. Untergruppe: Derivate der Nicotinsäure.

Nicotinsäure,  $C_6H_5NO_2$ , in der Reiskleie (F. I).

Trigonellin,  $C_7H_9NO_3$ , in *Trigonella foenum-graecum*, *Pisum sativum* und anderen Pflanzen (F. II).

Arecaidin,  $C_7H_{11}NO_2$  (F. III), in der Betelnuß (Areca Catechu).

Arecolin,  $C_8H_{13}NO_2$ , Methylester des Arecaidins, in der Betelnuß (Areca Catechu).



Gleichzeitig zu den Gruppen II und III gehören die Tabakalkaloide Nicotin,  $C_{10}H_{14}N_2$ , und Nicotein,  $C_{10}H_{12}N_2$ , indem sie sowohl einen Pyridin- als einen Pyrrolkern enthalten, die durch eine einfache Bindung verknüpft sind.



## Gruppe IV: Derivate des Imidazols.

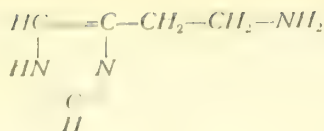
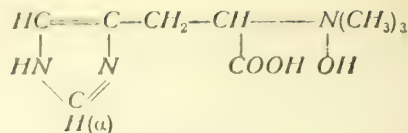
$\beta$ -Imidazolyläthylamin,  $C_5H_9N_3$  (F. I), im Mutterkorn.

Hercynin,  $C_9H_{17}N_3O_3$  (F. II), im Steinpilz, *Agaricus campestris*.

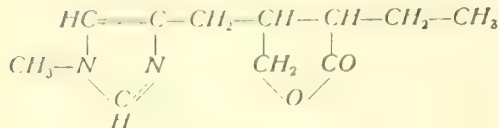
Ergothionin,  $C_9H_{17}N_3O_3S$ , im Mutterkorn; ist Hercynin, worin das Wasserstoffatom  $\alpha$  durch die Gruppe SH ersetzt ist.

Pilocarpin,  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  (F. III), in den Jaborandiblättern.

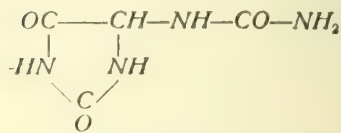
Allantoin,  $C_4H_6N_4O_3$  (F. IV), in den Platanenknospen, Weizensamen, Rinde der indischen Kastanie, in der Zuckerrübe und vielen anderen Pflanzen.

I.  $\beta$ -Imidazolyläthylamin:

II. Hercynin.



III. Pilocarpin.

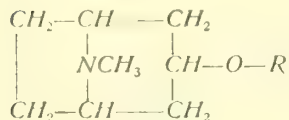


IV. Allantoin.

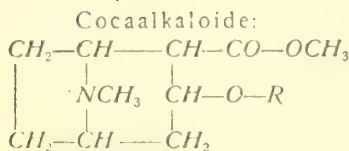
Gruppe V: Alkaloide mit kondensierten Pyrrolidin- und Piperidinringen.

1. Untergruppe: Mit dem Ringkomplex des Tropanins.

Solanaceenalkaloide: in den Gattungen Atropa, Hyoscyamus, Datura, Duboisia, Mandragora, Scopolia.



I.



II.

Atropin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (F. I), mit  $\text{R} =$  dem Radikal der Tropasäure  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$

Hyoscyamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ , Stereo-isomeres des Atropins.

Pseudo-hyoscyamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ , ist Hyoscyamin mit der Gruppe  $\text{NH}$  anstatt  $\text{NCH}_3$ .

Atropamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (F. I), mit  $\text{R} =$  dem Radikal der Atropasäure  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$

Belladonnin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ , Stereo-isomeres des Atropamins.

Tropacocain,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (F. I), mit  $\text{R} =$  Benzoyl.

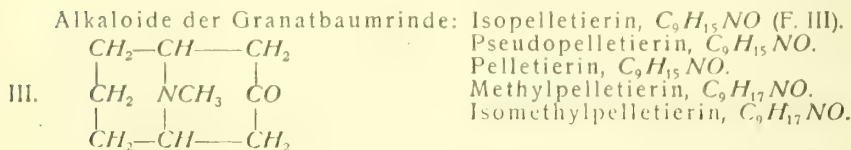
Cocain,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  (F. II), mit  $\text{R} =$  Benzoyl.

Cinnamylcocain,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ , mit  $\text{R} =$  Cinnamyl.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillin,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4)_2$ , mit  $\text{R} =$  dem Radikal der  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Truxillsäure.

Benzoylcegonin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ , ist Cocain mit der Gruppe  $\text{COOH}$  anstatt  $\text{COOCH}_3$ .

2. Untergruppe: Mit zwei kondensierten Piperidinringen.



III.

Isopelletierin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$  (F. III).

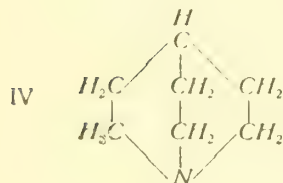
Pseudopelletierin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ .

Pelletierin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ .

Methylpelletierin,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ .

Isomethylpelletierin,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ .

3. Untergruppe: Mit dem Ringkomplex des Chinuclidins (F. IV).



IV

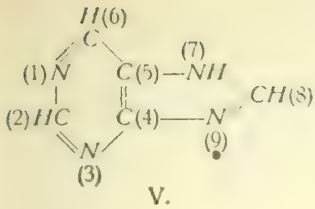
Sparteïn,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$ , im Besenginster, im *Lupinus luteus* und anderen Lupinenarten. Enthält wahrscheinlich zwei Chinuclidinkomplexe durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verknüpft.

Chinaalkaloide. Enthalten den Chinuclidinkomplex in Verbindung mit dem Chinolinkomplex und werden weiter unten unter den Chinolinderivaten eingereiht.

Gruppe VI: Derivate des Purins.

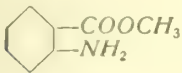
(Kondensierte Imidazol- und Pyrimidinringe, F. V).

Diese Alkaloide sind im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie finden sich in den Samen der Leguminosen und Gramineen, in der Zuckerrübe, Senf, Pfeffer, Kartoffeln, Teeblättern u. s. w. Coffein besonders im Tee, Kaffee, Maté, Guarana, Kolanuß; Theobromin in den Kakaobohnen.

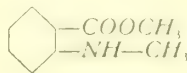
Xanthin,  $C_5H_4N_4O_2$ , 2, 6-Dioxypurin.Hypoxanthin,  $C_5H_4N_4O$ , 6-Oxypurin.Guanin,  $C_5H_5N_5O$ , 2-Amino-6-oxypurin.Adenin,  $C_5H_5N_5$ , 6-Aminopurin.Coffein,  $C_8H_{10}N_4O_2$ , 1, 3, 7-Trimethylxanthin.Theobromin,  $C_7H_8N_4O_2$ , 3, 7-Dimethylxanthin.Theophyllin,  $C_7H_8N_4O_2$ , 1, 3-Dimethylxanthin.Vernin,  $C_{10}H_{13}N_5O_5$ , zerfällt bei der Hydrolyse in Guanin und eine Pentose.

## Gruppe VII: Aromatische Amine.

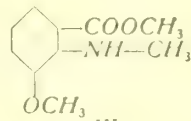
## 1. Untergruppe: Derivate der Anthranilsäure.

Anthranilsäure-Methylester,  $C_8H_9NO_2$ , in Orangen- und Tuberosenblüten (F. I).Methylantranilsäure-Methylester,  $C_9H_{11}NO_2$  (F. II), in den Mandarinschalen und -blättern.Damascenin,  $C_{10}H_{13}NO_3$  (F. III), in *Nigella damascena*.

I.



II.

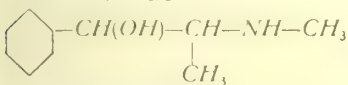


III.

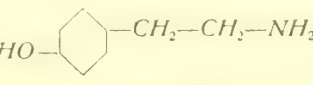
## 2. Untergruppe: Derivate des Phenyläthylamins

Ephedrin,  $C_{10}H_{15}NO$  (F. IV), in *Ephedra vulgaris*.Tyramin,  $C_8H_{11}NO$  (F. V), im Mutterkorn.Hordenin,  $C_{10}H_{15}NO$  (F. VI), in den Malzkeimen.Surinamin,  $C_{10}H_{13}NO_3$  (F. VII), in *Geoffroya surinamensis*, *Ferreira spectabilis*, *Krameria triandra* u. s. w.

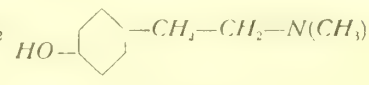
Sowie zwei Opiumalkaloide, welche eine Brücke zwischen den vorhergehenden Basen und den Isochinolinalkaloiden bilden:

Narcein,  $C_{23}H_{27}NO_8$  (F. VIII);Nornarcein (Oxynarkotin),  $C_{22}H_{25}NO_8$ , welches sich vom Narcein durch die Gruppe  $NHCH_3$  anstatt  $N(CH_3)_2$  unterscheidet.

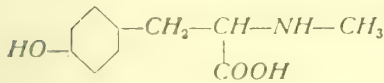
IV. Ephedrin.



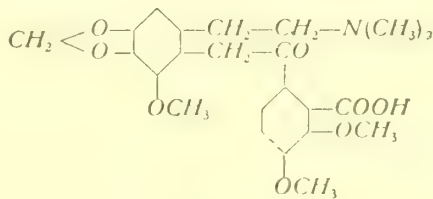
V. Tyramin.



VI. Hordenin.



VII. Surinamin.



VIII. Narcein.

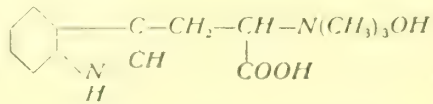
## Gruppe VIII: Derivate des Indols.

Indol und Skatol sind in mehreren Pflanzen aufgefunden worden, da aber der basische Charakter ihnen fast gänzlich fehlt, können sie nicht (ebensowenig wie das Oxydationsprodukt des ersteren, der Indigo) zu den Alkaloiden gerechnet werden, obgleich sie in Betreff des innern Baues ihres Moleküls mit manchen von ihnen in nahem Zusammenhang stehen.

Unter den natürlichen Derivaten des Indols, die basische Eigenschaften aufweisen, sind zu erwähnen:

Das Hypaphorin,  $C_{14}H_{20}N_2O_3$  (F. IX), in den Samen von *Erythrina hypaphorus*.

Die zwei Strychnosalkaloide

Strychnin,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , undBrucin,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ .Das Physostigmin,  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ , giftiges Prinzip der Calabarbohne.

IX.

Obgleich die Konstitution dieser drei letzten Alkaloide zurzeit noch wenig aufgeklärt ist, weiß man doch, daß ihr Molekül den Indolkern enthält, weil sie durch Destillation über Zinkstaub Indol und Methylindol und durch Oxydation Indolcarbonsäuren liefern.

## Gruppe IX: Derivate des Chinolins.

Alkaloid im Syndesmon thalictroides,  $C_{11}H_9NO_2$  (F. I).

Galipin,  $C_{20}H_{21}NO_3$  (F. II), in der Angosturarinde.

Chinaalkaloide, enthalten den Chinolin- und den Chinuclidinring durch die Carbinolgruppe verknüpft.

Cinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O$  (F. III).

Cinchonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , Stereo-isomeres des Cinchonins.

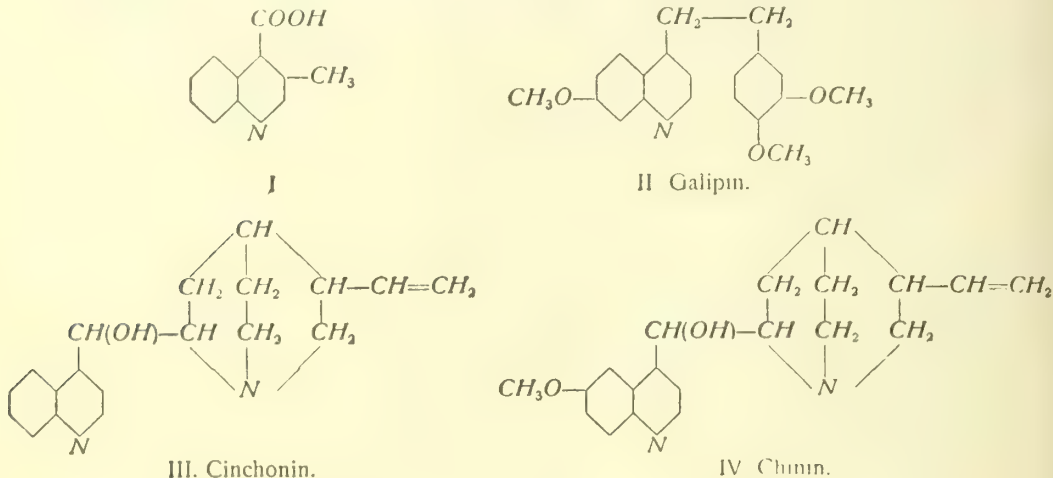
Cuprein,  $C_{19}H_{22}N_2O_2$ , in der para-Stellung hydroxyliertes Cinchonin.

Chinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  (F. IV), Methyläther des Cupreins.

Chinidin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , Stereo-isomeres des Chinins.

Cinchotin (Hydrocinchonin) und Cinchamidin (Hydrocinchonidin),  $C_{19}H_{24}N_2O$ , enthalten eine Äthylgruppe anstatt der Vinylgruppe des Cinchonins.

Hydrochinin und Hydrochinidin,  $C_{20}H_{26}N_2O_2$ , sind in derselben Beziehung zum Chinin



## Gruppe X: Derivate des Isochinolins.

## 1. Untergruppe.

Hydrocotarnin,  $C_{12}H_{15}NO_3$ , im Opium (F. I).

Alle anderen Alkaloide dieser Gruppe, welche die meisten Opiumalkaloide (Papaveraceen), aber auch Basen aus anderen Pflanzenfamilien, Fumariaceen (Corydalis), Ranunculaceen (Hydrastis), Berberidaceen (Berberis) u. s. w. enthält, leiten sich sämtlich von einem tetrahydroxylierten 1-Benzylisochinolin (F. II) ab.

## 2. Untergruppe.

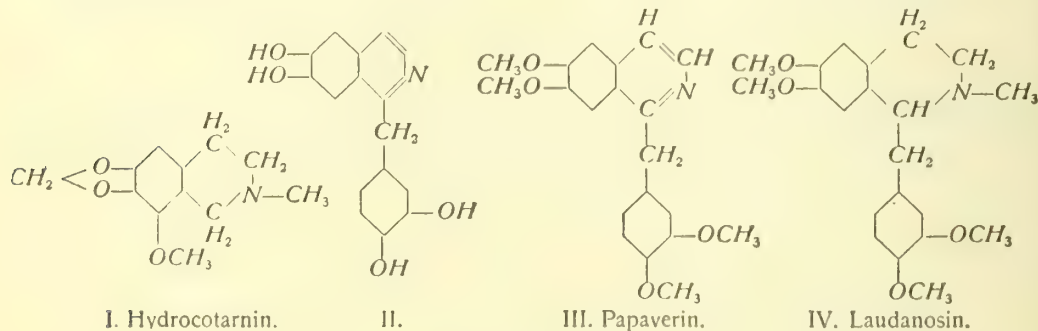
Papaverin,  $C_{20}H_{21}NO_4$  (F. III).

Laudanosin,  $C_{21}H_{27}NO_4$  (F. IV).

Laudanin,  $C_{20}H_{25}NO_4$ , ist Laudanosin worin eine Methoxylgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Laudanidin,  $C_{20}H_{25}NO_4$ , Stereo-isomeres des Laudanins.

Xanthalin,  $C_{20}H_{19}NO_5$ , ist Papaverin, worin die  $CH_2$ -Gruppe durch die  $CO$ -Gruppe ersetzt ist



## 3. Untergruppe.

Dieselbe Atomgruppierung, mit einer einfachen Bindung zwischen den beiden Benzolringen, wodurch ein Phenanthrenkern hervorgerufen wird.

Glaucin,  $C_{21}H_{25}NO_4$  (F. V), in Glaucium luteum.  
 Dicentrin,  $C_{20}H_{21}NO_4$ , in verschiedenen Dicentraarten. Unterscheidet sich von Glaucin durch eine Methylendioxygruppe  $CH_2O_2$  anstatt der beiden Methoxyle des Isochinolinkernes.  
 Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3$ ,  
 Thebain,  $C_{19}H_{21}NO_3$ , } Konstitution noch nicht vollständig aufgeklärt.  
 Codein,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , Methyläther des Morphins.  
 Neopin,  $C_{18}H_{21}NO_4$ , ein Oxycodin.

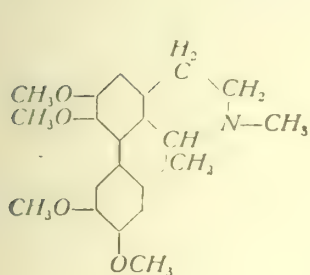
## 4. Untergruppe.

Unterscheidet sich von den Alkaloiden der 2. Untergruppe durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in Stellung 2 und einer Hydroxylgruppe in der Methylengruppe der Benzylhälfte; beide Gruppen sättigen einander unter Bildung eines Lactonringes.

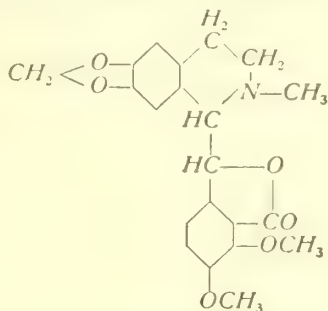
Hydrastin,  $C_{21}H_{21}NO_6$  (F. VI), in Hydrastis canadensis.

Narkotin,  $C_{22}H_{23}NO_7$  (F. VII).

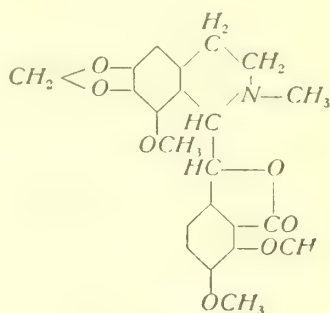
Gnoskopin,  $C_{22}H_{23}NO_7$ , Stereo-isomeres des Narkotins.



V. Glaucin.



VI. Hydrastin.



VII. Narkotin.

## 5. Untergruppe.

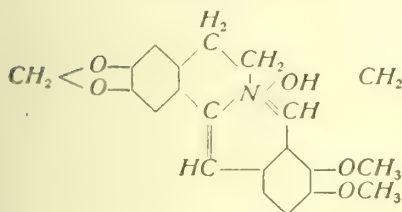
Die Alkaloide dieser Untergruppe enthalten, wie die vorhergehenden, eine Seitenkette in Stellung 2 des Benzylkernes; dieselbe ist aber nicht oxydiert und mit dem Stickstoffatom des Isochinolinkernes verbunden, wodurch das tetracyclische Gebilde des Diisochinolins gebildet wird.

Berberin,  $C_{20}H_{19}NO_3$ , in Berberisarten, Chelidonium majus, Argemone mexicana, Xanthoxylonarten, Nandina domestica, Hydrastis canadensis und vielen anderen Pflanzen (F. VIII).

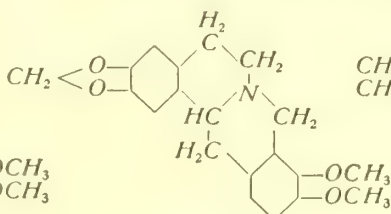
Canadin,  $C_{20}H_{21}NO_4$  (F. IX), in Hydrastis canadensis.

Corydalin,  $C_{22}H_{27}NO_4$  (F. X), in Corydalis cava

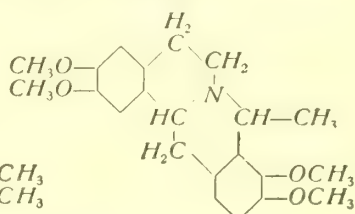
Corybulbin,  $C_{21}H_{25}NO_4$ , ist Corydalin, in dem ein  $OCH_3$  durch  $OH$  ersetzt ist.



VIII. Berberin.



IX. Canadin.



X. Corydalin.

## Gruppe XI: Alkaloide unbekannter Konstitution.

Unter den wichtigsten, sehr zahlreichen Vertretern dieser Gruppe seien nur erwähnt:

Aconitin,  $C_{34}H_{45}NO_{11}$ , in Aconitumarten.

Bebeerin,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , in Nectandraarten, Buxus sempervirens u. s. w.

Carpain,  $C_{14}H_{25}NO_2$ , in Carica papaya.

Chelidonin,  $C_{20}H_{19}NO_5$ , in Chelidonium majus.

Colchicin,  $C_{22}H_{25}NO_6$ , in Colchicumarten.

Conessin,  $C_{24}H_{40}N_2$ , in Whrightia antidysenterica.

Cytisin,  $C_{11}H_{14}N_2O$ , in Cytisus laburnum und mehreren anderen Pflanzen.

Emetin,  $C_{30}H_{44}N_2O_4$ , in Psychotria ipecacuanha.

Harmin,  $C_{13}H_{12}N_2O$  und Harmalin,  $C_{13}H_{14}N_2O$ , in Peganum harmala.

Lupinin,  $C_{10}H_{19}NO$  und Lupanin,  $C_{15}H_{24}N_2O$ , in Lupinusarten.

Veratrin,  $C_{32}H_{49}NO_9$ , in Veratrumarten.

Yohimbin,  $C_{22}H_{30}N_2O_4$ , in Corynanthe yohimbe.

### *Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen.*

Die Frage nach der Entstehungsweise und der Rolle der Alkaloide in den Pflanzen bildet eines der interessantesten Probleme, die in chemischer wie physiologischer Hinsicht bei dem Studium dieser Körperklasse auftauchen, und es wird wohl hier am Platze sein, sie in etwas eingehender Weise zu behandeln.

Die erste hierüber geäußerte Anschauung, welche u. a. von HECKEL verfochten und fast allgemein angenommen wurde, ging dahin, daß die Alkaloide primäre Assimilationsprodukte darstellen und als ein Zwischenstadium des synthetischen Aufbaues der Protoplasmasubstanzen zu betrachten sind. Sie sollten infolge von Einwirkung der durch die Wurzel aufgenommenen anorganischen Stickstoffverbindungen auf die verschiedenartigen Substanzen, wie Säuren, Aldehyde u. s. w., die von anderen Organen der Pflanze produziert werden, entstehen und sich dann durch neue Umwandlungen am Aufbau der noch komplizierteren Pflanzenstoffe beteiligen.

Diese Anschauung kann richtig sein für die besonderen stickstoffhaltigen Substanzen, welche in der Untergruppe der Aminosäuren untergebracht worden sind. Dieselben können in der Tat, wie wir es durch die Arbeiten von SCHULZE und von PFEFFER wissen, wirkliche Nährstoffe der Pflanze sein und eine Rolle bei ihrer Eiweißbildung spielen. Sie unterscheiden sich aber, wie bereits erörtert, von den eigentlichen Alkaloiden durch eine Reihe wichtiger chemischer Merkmale und sollen von ihnen scharf getrennt werden. Es entsteht daher die Frage: Kann man die Vorstellung, die man sich über ihre Bedeutung im Haushalte der Pflanze zu machen hat, auf die eigentlichen Alkaloide ausdehnen?

Nach den Untersuchungen von LUTZ und von CLAUTRIAU ist diese Frage mit Nein zu beantworten, indem sich daraus auf das allerbestimmteste ergab:

1. daß die wirklichen Alkaloide, wie Chinin, Atropin, Cocain, Morphin, Coffein, Solanin, Betain, als Nährstoffe für die Pflanze unbrauchbar sind;

2. daß bei Pflanzen, deren Samenkorn eines jener Alkaloide enthält, dieses während der Keimung und im ersten Entwicklungsstadium nicht nur nicht verschwindet oder abnimmt, wie dies bei den Aminosäuren der Fall ist, sondern an Quantität mehr und mehr zunimmt;

3. daß da, wo ein Verschwinden der Alkaloide auftritt, niemals eine damit einhergehende Eiweißvermehrung als Begleiterscheinung zu verzeichnen ist.

Da es somit sicher festgestellt ist, daß die Alkaloide keine intermediären Produkte bei der Eiweißsynthese sind und da wir nicht sehen, daß sie irgendwelche andere physiologische Funktion in der Pflanze verrichten, so gelangen wir mit zwingender Notwendigkeit dazu, in ihnen nicht Assimilations-, sondern Zerfallstoffe zu erblicken, die aus dem partiellen Abbau komplizierterer Gebilde hervorgehen. Sie sind in dieser Hinsicht den zahlreichen anderen stickstofffreien Pflanzenstoffen, wie Säuren, Rieh- und Farbstoffen, Harzen, Terpenen, die wohl keinen anderen Ursprung haben, an die Seite zu stellen und als die stickstoffhaltigen Überbleibsel des pflanzlichen Stoffwechsels zu betrachten. In dieser Hinsicht entsprächen sie dem, was beim Tiere der Harnstoff, die Harnsäure, das Neurin, das Harnindican, die Gallenfarbstoffe u. s. w. sind. Während jedoch das Tier sich dieser Abfallstoffe nach außen entledigt, ist die Pflanze mangels an Auswurforganen hierzu nicht befähigt. Sie ist dazu verurteilt, mit diesen Abfallstoffen zu leben, und muß sich darauf beschränken, diese so unschädlich und wenig hinderlich als möglich zu machen.

Sie erreicht dieses Ziel in erster Linie durch Aufspeicherung der betreffenden Stoffe in bestimmten Zellen oder besonderen Geweben, von wo aus eine störende Beeinflussung der allgemeinen Lebenstätigkeit nicht mehr möglich ist. Daher die so charakteristische Lokalisierung der meisten Alkaloide.

Diese Lokalisierung ist aber wohl nicht das einzige Mittel, über das der pflanzliche Organismus zur Beseitigung resp. Unschädlichmachung dieser Reststoffe verfügt. Eine Prüfung dessen, was in ähnlichen Fällen beim Tiere geschieht, läßt ein weiteres Schutzverfahren durchblicken. Es ist bekannt, daß bei den Tieren eine gewisse Anzahl giftiger Substanzen, gleichgültig ob sie künstlich dem Organismus einverleibt werden oder normalerweise durch die Verdauung der Nährstoffe und die Abnutzung der Gewebe entstanden sind, nicht als solche ausgeschieden werden; sie unterliegen vielmehr zunächst bestimmten chemischen Umwandlungen, denen zweifellos der Zweck zugrunde liegt, ihre schädliche Wirkung einzudämmen oder ihre Ausscheidung dadurch zu erleichtern, daß sie löslicher bzw. leichter diffusionsfähig gemacht werden. Solche Veränderungen bestehen zuweilen in einer einfachen Oxydation, des öfteren in einer Verknüpfung mit anderen, im Organismus vorhandenen Stoffen. So gehen Phenole, Indol, Skatol, Acetanilid, Verbindungen mit Schwefelsäure ein (die ihrerseits von der Oxydation der Eiweißstoffe herrührt). Die aromatischen Säuren kommen im Harn an Glykokoll gebunden als Hippursäuren wieder zum Vorschein. Gewisse sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Art, wie Borneol, Menthol, Campher, Chloral, vereinigen sich mit Glykuronsäure, die ihrerseits wiederum durch Oxydation von Glucose innerhalb der Gewebe entsteht. Wir sehen also, daß der Tierkörper Synthesen ausführt und Energie aufwendet zum Zwecke des Schutzes gegen selbsterzeugte oder künstlich zugeführte Gifte. Warum sollte der Pflanzenorganismus, welcher zu synthetischen Prozessen noch viel geeigneter ist, sich schädlichen Überbleibseln gegenüber nicht ebenso verhalten? Die Notwendigkeit einer solchen Entgiftung durch chemische Veränderung erscheint für die Pflanze noch größer als für das Tier, wegen der Unmöglichkeit der Eliminierung. Es jagen also in den Alkaloiden, so wie wir sie aus den Pflanzen gewinnen, diese Überbleibsel nicht mehr in ihrem ursprünglichen Zustande, sondern in einer durch synthetische Reaktionen veränderten Form vor.

Diese Hypothese kann naturgemäß durch das Experiment nur schwierig geprüft werden. Es ist zurzeit nur möglich, sie durch Betrachtungen zu unterstützen zu suchen, welche aus dem Vergleich der chemischen Konstitution der Alkaloide unter sich und mit den komplizierteren Pflanzenstoffen

hervorgehen können. Werden regelmäßige und enge Strukturanalogien bei den Vertretern dieser Körperklassen aufgefunden, so wird sich eine begründete Vermutung ihrer genetischen Beziehungen daraus ergeben. Nun sind unsere Kenntnisse über die Konstitution der Alkaloide einerseits und der komplizierteren Pflanzenstoffe andererseits gegenwärtig ausgedehnt genug, daß ein derartiger Vergleich mit Erfolg gemacht werden kann. Aus dem folgenden wird man sehen, daß er die vorliegende Hypothese vollauf bestätigt.

Wie aus der oben aufgestellten tabellarischen Übersicht ersichtlich ist, enthalten im allgemeinen die Alkaloide, die in derselben Pflanze oder Pflanzengattung vorkommen, als Kern ihres Moleküls dasselbe Kohlenstoff- und Stickstoffatomgebilde und unterscheiden sich voneinander nur durch die Natur der Nebengruppen und Seitenketten, die diesem Kerne anhaften. Außerdem sind diese Unterschiede von wenig mannigfaltiger Art und beschränken sich fast ausschließlich auf die drei folgenden Typen:

1. Reduktions- oder Oxydationsbeziehungen. Der Kern oder die Seitenketten sind mit Wasserstoff mehr oder weniger gesättigt (Coniin-Conicein, Nicotin-Nicotin, Cinchonin-Cinchotin, Berberin-Canadin), oder Wasserstoffatome werden durch Sauerstoffatome oder sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt (Cholin-Betain, Coniin-Conhydrin, Hypoxanthin-Xanthin, Cinchonin-Cuprein, Papaverin-Xanthalin).

2. Verlust von Carboxylgruppen (Stachydrin-Pyrrolidin, Ecgonin-Tropin, Surinamin-Hordenin, Hercynin-Imidazoläthylamin).

3. Ersatz der Wasserstoffatome der Gruppen *OH* und *NH* durch Radikale. Diese letzte Veränderung ist bei weitem die häufigste. Es ist leicht zu konstatieren, daß sehr wenige Alkaloide diese freien Gruppen enthalten. Alkohol-, Phenol- oder Säurecharakter wird in dieser Körperklasse selten vorgefunden, noch seltener der Imidcharakter. Fast alle Pflanzenbasen sind tertiäre Basen, und von denen, die Sauerstoff enthalten, stellt die Mehrzahl Ester dar. Mit anderen Worten, der Wasserstoff der Hydroxyl- und Imidgruppe ist im allgemeinen durch ein kohlenstoffhaltiges Radikal ersetzt; man möchte sagen, daß jene Gruppen in der Pflanze nicht existenzfähig sind und, kaum darin gebildet, sofort mit Nachbarmolekülen in Reaktion treten.

Diese Erscheinung gleicht so außerordentlich jener, die wir im tierischen Organismus wahrnehmen, daß man nicht umhin kann, sie auf dieselbe Weise wie dort zu deuten. Die Pflanze kompliziert ebenso wie das Tier das Molekül ihrer stickstoffhaltigen Abfallstoffe mit dem oftunkundigen Zwecke, sich zu schützen. Der Ersatz der Wasserstoffe in der *OH*- und *NH*-Gruppe soll die schädlichen Eigenschaften der primären Gebilde abschwächen; es geschieht dies vermutlich durch Bindung reaktionsfähiger Gruppen, mit deren Hilfe diese Körper auf Protoplasmasubstanzen einwirken und so als Gifte fungieren könnten.

Einige experimentelle Beweise dieser Ansicht liegen übrigens bereits vor. So sind, nach Beobachtungen von MAQUENNE, die Ammoniumsalze für die Pflanzen sehr giftig; Methylaminsalze sind es weniger und Trimethylaminsalze fast unschädlich. Durch Inokulationsversuche hat CIAMICIAN bewiesen, daß Amygdalin, Salicin und Arbutin für die Maispflanze und die Bohne weniger giftig sind als die aromatischen Körper, von denen diese Glucoside derivieren.

Die Radikale, die auf diese Weise an den Stickstoff und Sauerstoff der Alkaloide eintreten, sind verschiedener Natur. In einigen Fällen (Solanin, Achillein, Sinalbin) ist es ein Glucoseres. Häufiger (Cocain, Aconitin, Atropin, Sinapin, Colchicin) ein Säureradikal, das im allgemeinen der aromatischen, manchmal aber auch der Fettreihe angehört. In der weitaus größten Mehrzahl der Fälle wird die *OH*- bzw. *NH*-Gruppe durch ein Alkoholradikal abgesättigt. Die Verschiedenheit hört dabei jedoch auf, und es ist die bemerkenswerte Tatsache zu konstatieren, daß das einzige Alkoholradikal welches bislang im Molekül einer Pflanzenbase angetroffen worden ist, die Methylgruppe ist (allerdings mit Ausnahme einiger Alkaloide, wie Piperin, Narkotin, Narcein, Hydrastin, Berberin, wo jene zum Teil durch die zweiwertige Methylengruppe  $CH_2$  ersetzt ist). In keinem Alkaloid aber hat man bis jetzt Äthyl oder ein höheres Alkyl angetroffen. Hingegen sind die Komplexe  $NCH_3$  und  $OCH_3$  in dieser Körperklasse derart häufig, daß zwei Methoden, die eine von ZEISEL, die andere von HERZIG und MEYER, zu ihrer Bestimmung eigens erdacht worden sind.

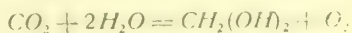
Von diesen drei Arten von Substitutionerscheinungen, welche das ursprüngliche Alkaloid zu einem Glucosid, einem Ester oder einem methylierten Derivate machen, sind die beiden ersten ohne Schwierigkeit erklärlich. Zuckerarten und organische Säuren sind in jeder Pflanze derart verbreitet, daß man nicht erstaunt sein kann, sie hier die Rolle übernehmen zu sehen, welche die Schwefelsäure und die Glykuronsäure im tierischen Organismus spielen. Die unter Wasserabspaltung sich dabei abspielende Kondensation erfolgt wahrscheinlich unter dem Einfluß eines Enzyms. Dies wird durch die Beobachtung von CIAMICIAN bestätigt, daß Saligenin, der Maispflanze inokuliert, sich darin als Salicin, also mit Glucose verbunden, wiederfindet, und daß dieselbe Kondensation auch in vitro auf Zusatz eines Maisextraktes in der Kälte sich vollzieht.

Weniger durchsichtig ist die Bildungsweise der Methylverbindungen, und es stellt sich die Frage auf: Welches ist das methylierende Agens der Pflanze?

Der Autor hat 1905 eine Ansicht darüber geäußert, die sich an die 1870 von BAEYER über die Kohlenstoffassimilation der Pflanzen aufgestellte Theorie knüpft. Bekanntlich beruht letztere im wesentlichen auf der Annahme, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichtes und bei Gegenwart von Wasser das Chlorophyll auf das Kohlendioxyd der Luft unter Reduktion zu Formaldehyd und Entbindung von Sauerstoff einwirkt:



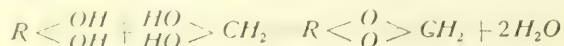
oder vielmehr, da die Reaktion sich in wässriger Lösung vollzieht:



Der so gebildete Formaldehyd, resp. sein Hydrat, ist allerdings in den Pflanzengeweben nur in Spuren nachzuweisen; er besteht nämlich darin nicht als solcher fort, sondern polymerisiert sich augenblicklich, wobei Zucker, Stärke und Cellulose nacheinander entstehen.

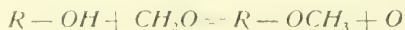
Wir haben keinen Grund anzunehmen, daß sich der Formaldehyd ausschließlich mit sich selbst zu kondensieren vermag. Seiner großen Reaktionsfähigkeit wegen ist es im Gegenteil zu vermuten, daß er auch auf alle neben ihm in den Pflanzengeweben vorhandenen und ebenfalls reaktionsfähigen Verbindungen mit großer Begierde einwirken und mit ihnen unter Wasserabspaltung mannigfaltige Kondensationsprodukte liefern wird.

Sind z. B. ortho-dihydroxylierte Verbindungen zugegen, so erfolgt eine Reaktion nach folgender Gleichung:

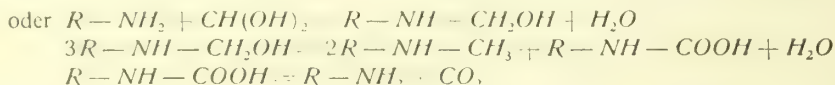


unter Bildung der Methylendioxygruppe, die im Molekül nicht nur der Alkaloide, sondern vieler andrer Pflanzenstoffe so häufig vorkommt.

In Gegenwart monohydroxylierter Verbindungen sowie primärer oder sekundärer Basen (resp. ihrer Salze) findet ebenfalls Kondensation statt; diese führt aber, unter gleichzeitiger Entbindung von Sauerstoff oder Kohlendioxyd, zur Bildung von Methylderivaten:



(wobei vermutlich die Abspaltung von Sauerstoff durch pflanzliche Reduktasen erleichtert wird)



Solche Methylierungen mittels Formaldehyds sind in vitro von BROCHET und CAMBIER, ESCHWEILER, PRUDHOMME, PICTET und BRESLAUER, DECKER und BECKER u. a. ausgeführt worden.

An der Hand dieser Hypothese läßt sich auf plausible Weise das häufige Vorkommen der Methylgruppe und die Abwesenheit jedes höheren Alkyls im Molekül der Alkaloide erklären. Sie ist jedoch aus verschiedenen Gründen, die hier nicht wiedergegeben werden können, von WINTERSTEIN und TRIER bestritten worden; diese Autoren ziehen vor, im Methylalkohol das methylierende Agens der Pflanze zu sehen. Da sie aber zugleich zugeben, daß der Methylalkohol seine Entstehung dem Formaldehyd verdankt, so beschränkt sich die vorliegende Meinungsverschiedenheit eigentlich nur auf eine Mechanismusfrage.

Nachdem es durch die vorhergehenden Betrachtungen wahrscheinlich gemacht worden ist, daß die Alkaloide nicht die unmittelbaren Zerfallprodukte komplizierterer Pflanzenstoffe darstellen, sondern ihre Veränderungsprodukte infolge nachträglich auftretender sekundärer Reaktionen, müssen wir einen Schritt weiter gehen und erforschen, welche diese komplizierteren Stoffe sind. Die Methode dazu wird dieselbe bleiben und sich auf die Analogien stützen, die sich zwischen der Konstitution der Alkaloide und jener der anderen Substanzen, aus denen sie vermutlich abstammen können, aufstellen lassen.

Es versteht sich von selbst, daß bei dieser vergleichenden Untersuchung es sich nicht mehr wie bislang darum handeln kann, gewisse Atomgruppen der Alkaloide, sondern das ganze innerliche Skelet ihres Moleküls ins Auge zu fassen. Dieses Skelet ist, wie oben erörtert, von sehr verschiedener Natur, und diese Verschiedenheit bildete gerade die Grundlage für die Einteilung der Alkaloide, welche als die natürlichste angegeben wurde. Es sei diese Einteilung hier kurz nochmals wiedergegeben:

Gruppe	I. Aliphatische Basen.	Beispiel.
	a) Sauerstofffreie Amine . . . . .	Putrescin
	b) Quaternäre, sauerstoffhaltige Basen . . . . .	Cholin
II.	Derivate des Pyrrolidins . . . . .	Stachydrin
III.	Derivate des Pyridins . . . . .	Coniin
IV.	Derivate des Imidazols . . . . .	Pilocarpin
V.	Alkaloide mit kondensierten Pyrrol- und Pyridinringen . . . . .	Atropin
VI.	Derivate des Purins . . . . .	Coffein
VII.	Aromatische Amine	
	a) Derivate der Anthranilsäure . . . . .	Damascenin
	b) Derivate des Phenyläthylamins . . . . .	Ephedrin
VIII.	Derivate des Indols . . . . .	Hypaphorin
IX.	Derivate des Chinolins . . . . .	Chinin
X.	Derivate des Isochinolins . . . . .	Narkotin

Jede dieser Gruppen, mit Ausnahme der ersten, ist durch einen aus einer oder mehreren geschlossenen Atomketten bestehenden besonderen Kern charakterisiert, welcher gegenüber chemischen Angriffen äußerst widerstandsfähig ist. Es leuchtet ein, daß, wenn wir dieselben Kerne in anderen komplizierteren Pflanzenstoffen wiederfinden, ein genetischer Zusammenhang zwischen ihnen und den betreffenden Alkaloiden mit großer Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden wird.

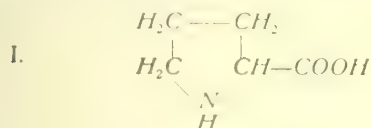
Betrachten wir zunächst die Gruppe VI, deren Vertreter den bicyclischen Atomkomplex des Purins enthalten. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß dieser Atomkomplex auch in den Nucleinen und Nucleoproteiden existiert, welche sowohl in den tierischen wie in den pflanzlichen Geweben die Hauptbestandteile der Zellkerne bilden. Werden nämlich diese Nucleine durch Kochen mit Mineralsäuren hydrolysiert, so bekommt man die sog. Purinbasen (Xanthin, Hypoxanthin, Adenin). Es ist anzunehmen, daß eine solche Spaltung auch im lebenden Organismus stattfindet, wodurch das Vor-

kommen derselben Purinbasen in den Tier-, resp. Pflanzengewebe leicht erklärlich wird. Sie bleiben aber darin nur zum kleineren Teil unverändert. Im Tierkörper unterliegen sie dem allgemeinen Oxydationsprozeß und werden in Harnsäure umgewandelt. In den Pflanzen tritt dagegen eine Veränderung anderer Art ein, nämlich die Methylierung, welche zur Bildung von Theobromin und Theophyllin (Dimethylxanthin) und von Coffein (Trimethylxanthin) führt. Wir sind demnach berechtigt, die sämtlichen Alkaloide der Gruppe VII als direkte oder nachträglich methylierte Zersetzungsprodukte der pflanzlichen Nucleine aufzufassen.

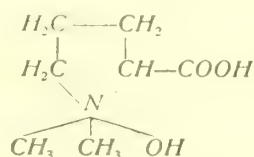
Für die Alkaloide der Gruppen II, IV und VIII, welche die charakteristischen stickstoffhaltigen Ringe des Pyrrolidins, des Imidazols und des Indols enthalten, fällt die Abstammung ebenso klar in die Augen. Die Arbeiten der letzten Jahre (Emil Fischer, Kossel, Ellinger u. a.) haben nämlich gelehrt, daß diese drei Ringe nebeneinander in dem sehr komplizierten Molekül fast aller Eiweißkörper, vegetabilischen wie tierischen Ursprungs, vorhanden sind. Werden nämlich diese Eiweißkörper der hydrolytischen Spaltung, sei es in vitro durch verdünnte Mineralsäuren oder im lebenden Tierorganismus durch die Verdauungsfermente, unterworfen, so findet man regelmäßig im Gemische der entstandenen mannigfaltigen Spaltungsprodukte relativ einfache, im allgemeinen carboxylierte und aminierte Derivate (Aminosäuren), die dieselben Ringe als Kern ihres Moleküls enthalten. So das Prolin (I) und das Oxyprolin (II) (Pyrrolidinringe), das Histidin (III) (Imidazolring) und das Tryptophan (IV) (Indolring).

Dieselbe Zerspaltung des Eiweißmoleküls, unter Erzeugung derselben Produkte, muß offenbar in der lebenden Pflanze vor sich gehen. Doch sind bis jetzt weder Prolin, noch Histidin oder Tryptophan in den Pflanzen aufgefunden worden; dagegen begegnet man ihren nächsten Derivaten. Die Erklärung dafür liegt nahe: sofort nach ihrer Entstehung unterliegen sie Veränderungen, die sie in für die Pflanze weniger schädliche Alkaloide verwandeln.

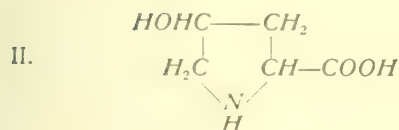
Vergleicht man die Strukturformeln der genannten Aminosäuren mit denen der einfachsten Alkaloide der Gruppen II, IV und VIII:



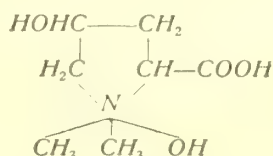
Prolin



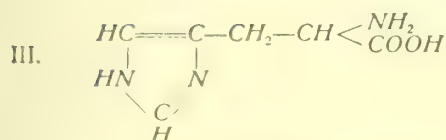
Stachydrin



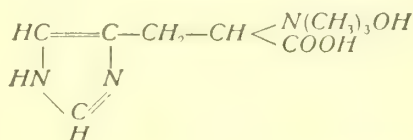
Oxyprolin



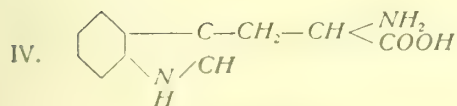
Betonicin



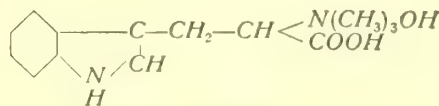
Histidin



Hercynin



Tryptophan



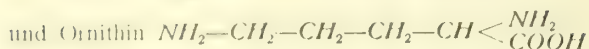
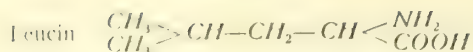
Hypaphorin

so sieht man, daß diese Veränderung in einigen Fällen sich wiederum bloß auf eine einfache Methylierung beschränkt. Für andere Alkaloide derselben Gruppen (Hygrin, Pilocarpin, Strychnin) sind allerdings andere, kompliziertere Modifikationen anzunehmen, deren Mechanismus noch aufzuklären ist. Nichtsdestoweniger bleibt der Schluß berechtigt: Die Alkaloide der Gruppen II, IV und VIII sind modifizierte Zerfallprodukte des pflanzlichen Eiweißes.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß die Alkaloide der Untergruppe VIIa (Derivate der Anthranilsäure) ihre Entstehung der Öffnung des Pyrrolrings des im Eiweiß vorhandenen Indolkomplexes verdanken und somit denselben Ursprung wie die vorhergehenden Basen haben.

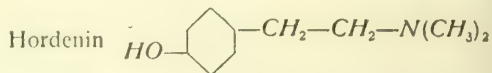
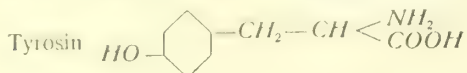
Eine ebensolche Abstammung aus den Eiweißkörpern läßt sich ohne Schwierigkeit für die weiteren Alkaloidgruppen Ia, VIIb und X ableiten.

Die Untergruppe Ia enthält nur einige aliphatische Amine wie Isoamylamin, Putrescin, Tetramethylputrescin. Der Vergleich ihrer Konstitutionsformeln mit denen der beiden durch Hydrolyse der Albumine entstehenden Aminosäuren



laßt kaum daran zweifeln, daß sie aus letzteren durch die üblichen Prozesse der Methylierung und der Entcarboxylierung entstehen.

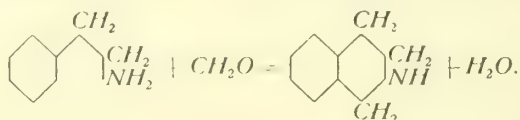
In derselben Beziehung sind die Alkaloide der Untergruppe VIIb (Phenylaminderivate, Tyramin, Hordenin, Ephedrin, Surinamin) zu den aromatischen Aminosäuren (Phenylalanin, Tyrosin), die ebenfalls unmittelbare Produkte der Eiweißhydrolyse sind:



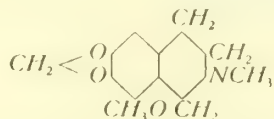
Gruppe X (Isochinolinalkaloide). Der Ursprung des Isochinolinringes, der in zahlreichen Alkaloiden vorhanden ist, ist lange Zeit rätselhaft geblieben. Man weiß mit voller Sicherheit, daß dieser Ring weder in den Eiweißstoffen, noch in den Nucleinen, Lecithinen, Chlorophyll oder irgend einem kompliziert zusammengesetzten Pflanzenstoffe vorhanden ist. Er muß also bei den Alkaloiden das Erzeugnis einer nachträglichen Synthese sein.

Man kann heute mit der größten Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Isochinolinalkaloide durch Einwirkung des Formaldehyds auf die primären Eiweißabbauprodukte, welche Derivate des Phenyläthylamins sind (Untergruppe VIIb), gebildet werden. Dabei wirkt der Formaldehyd (resp. sein Hydrat) nicht mehr methylierend, sondern in der Weise ein, daß unter Wasserabspaltung sein zweiwertiges Radikal  $\text{CH}_2$  sich zwischen das Stickstoffatom der Seitenkette und das in Orthostellung des Benzolringes befindliche Kohlenstoffatom schiebt. Dadurch wird ein tetrahydrierter Isochinolinring geschlossen.

Diese Interpretation hat eine feste experimentelle Stütze in den Versuchen von PICTET und SPENGLER gefunden, die gezeigt haben, daß Phenyläthylamin sich mit Formaldehyd bei Temperaturen unter  $100^\circ$  mit der größten Leichtigkeit zu Tetrahydroisochinolin kondensiert:



Allerdings enthalten alle bis jetzt bekannten Isochinolinalkaloide 2 oder 3 Hydroxyle oder Methoxyle im Benzolringe, u. zw. in den Stellungen 3, 4 bzw. 3, 4, 5 zur Seitenkette des ursprünglichen Phenyläthylamins, d. h. in denselben Stellungen wie die Hydroxyle der Protocatechusäure und der Gallussäure zum Carboxyl. Es ist wenig wahrscheinlich, daß diese sauerstoffhaltigen Gruppen nachträglich in den fertiggebildeten Isochinolinkomplex eingeführt werden. Man muß vielmehr annehmen, daß die betreffenden Alkaloide sich nicht vom Phenyläthylamin selbst herleiten, sondern von einem di- oder trihydroxylierten Derivate desselben, welches zwar unter den Produkten der Eiweißhydrolyse noch nicht aufgefunden worden ist, aber möglicherweise unter gewissen Bedingungen oder aus besonderen Proteinsubstanzen von der Pflanze gebildet werden kann. Denkt man sich ein solches Trioxyphenyläthylamin der erschöpfenden Einwirkung des Formaldehyds unterworfen, so kommt man in ungezwungener Weise zur Formel des Hydrocotarnins des Opiums:



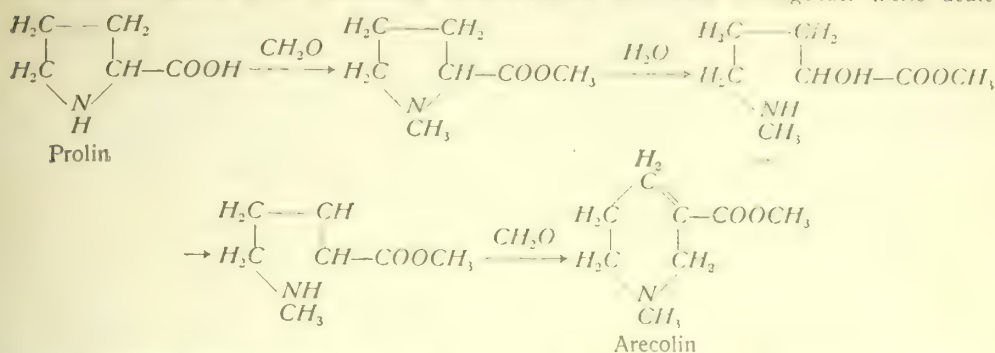
Außerdem ist bei den meisten Alkaloiden der Gruppe X ein Wasserstoffatom in Stellung 1 des Tetrahydroisochinolinringes durch ein hydroxyliertes oder methoxyliertes Benzylradikal substituiert. Am wahrscheinlichsten erfolgt diese Substitution durch eine weitere Kondensation mit aromatischen Aldehyden oder Alkoholen (Vanillin, Mekonin, Opiansäure), die häufig in den Pflanzen angetroffen werden und vielleicht, was ihre Abstammung betrifft, zu den erwähnten Phenyläthylaminderivaten in naher Beziehung stehen. Der Versuch hat nämlich gezeigt, daß die Wasserstoffatome in Stellung 1 besonders beweglich und durch Radikale ersetzbar sind.

Nachdem der Benzylisochinolinkomplex sich in dieser Weise konstituiert hat, können noch neue Bindungen zwischen den Seitenketten oder den beiden Benzolringen zustande kommen, wobei der Lactonring des Hydrastins und der Phenanthrenkern des Morphins entstehen. Auch durch eine weitere Einwirkung des Formaldehyds läßt sich die Bildung des Diisochinolinkomplexes des Berberins, wie dies übrigens sich auch in vitro bewerkstelligen ließ, erklären.

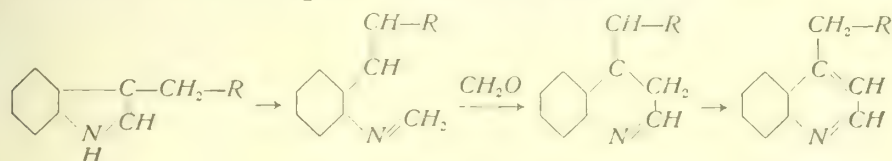
Wir kommen jetzt zu der bedenklichsten Frage im vorliegenden Gebiete, nämlich der des Ursprungs des Pyridin- und des Chinolinringes, welche die Alkaloide der Gruppen III und IX charakterisieren. Ebensovienig wie der des Isochinolins finden sich diese beiden Ringe in den Eiweißkörpern oder anderen kompliziert zusammengesetzten Pflanzenstoffen fertiggebildet vor. Man muß also annehmen, daß sie sich ebenfalls nachträglich aus anderen Atomkomplexen bilden.

Vor bereits 8 Jahren hat der Autor die Hypothese aufgestellt, daß sie in den Alkaloiden durch eine Erweiterung der fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ringe des Pyrrols resp. Indols entstehen. Diese Erweiterung sollte infolge einer vorübergehenden Öffnung des fünfgliedrigen Ringes, möglicherweise unter dem Einfluß hydrolytischer Fermente und einer darauffolgenden Kondensation der beiden Bruchstücke mit Formaldehyd, unter Neubildung eines sechsgliedrigen Ringes zustande kommen.

So würde man z. B. die Entstehung des Arecolins aus Prolin in folgender Weise deuten:



In ähnlicher Weise könnte man den Übergang des Indolringes des Tryptophans in den in  $\gamma$ -Stellung substituierten Chinolinring der Chinaalkaloide veranschaulichen:



**Untergruppe Ib.** Die Abstammung der Alkaloide dieser Untergruppe (Cholin, Betain), die durch den gemeinsamen Atomkomplex  $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{C}- \end{smallmatrix}$  charakterisiert sind, kann auf verschiedene Weisen gedeutet werden. Erstens kann das Cholin als direktes Verseifungsprodukt der pflanzlichen Lecithine aufgefaßt werden, welche bekanntlich denselben Komplex in esterartiger Verbindung mit Glycerin, Fettsäuren und Phosphorsäure enthalten. Oder, nach der Ansicht von TRIER, kann Cholin durch Methylierung des Colamins (Aminoäthylalkohol), eines Bestandteiles gewisser Lecithine entstehen. Ebenso denkbar wäre es aber, daß Cholin und Betain durch Methylierung und Entcarboxylierung des Serins  $\text{NH}_2-\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  und Glykokolls  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  gebildet werden und somit, wie die meisten übrigen Alkaloide, als modifizierte Zerfallprodukte der Eiweißstoffe erscheinen.

Als letzte noch zu betrachtende Alkaloidgruppe würde nur noch die Gruppe V bleiben, in welcher Kombinationen der Pyrrolidin- und Piperidinringe (Chinuelidin, Tropanol) vorkommen. Die Alkaloide dieser Gruppe (Atropin, Cocain, Alkaloide der Granatbaum- und der Chinarinde) gehören zu den therapeutisch wichtigsten, aber zugleich zu den chemisch kompliziertesten. Im gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse ist es nicht möglich, irgendwelche Hypothese über das Zustandekommen ihrer Molekülkomplexe zu wagen. Die Frage ihres Ursprungs muß also vorläufig offen bleiben.

Für alle übrigen Pflanzenbasen aber wird durch die vorhergehenden Auseinandersetzungen die eingangs geäußerte Ansicht über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen in befriedigender Weise gerechtfertigt. Sie sei in den zwei folgenden Sätzen nochmals kurz zusammengefaßt:

1. In den Alkaloiden liegen die stickstoffhaltigen Endprodukte der Zelltätigkeit der Pflanze vor. Sie entstehen beim Zerfall von komplizierter zusammengesetzten Stoffen, besonders von den Eiweißkörpern.

2. Ehe sie in den besonderen Geweben, in denen wir sie finden, aufgespeichert werden, unterliegen sie vielfach chemischen Umformungen und hauptsächlich Kondensationen mit anderen in der Pflanze vorhandenen Verbindungen, in erster Linie mit dem in den grünen Teilen fortwährend gebildeten Formaldehyd.

A. Pictet.

**Alkaloidgewinnung.** Infolge der überaus wichtigen therapeutischen Eigenschaften vieler Alkaloide sind dieselben Gegenstand technischer Gewinnung. Diese sowie vor allem die Reindarstellung der Alkaloide im Großbetrieb war aber erst möglich, nachdem man mit der chemischen Natur und den Eigenschaften dieser Körperklasse näher bekannt geworden war (vgl. darüber Alkaloide).

Das erste in reiner Form gewonnene Alkaloid ist bekanntlich das Morphin, das, wie bereits erwähnt, SERTÜRNER aus dem Opium isolierte. Wenn SERTÜRNER aber auch eine Methode zur Darstellung des Morphins aus dem Opium gefunden hatte, die sich allenfalls zur Gewinnung dieses Alkaloids im Laboratorium eignete, so war man trotzdem noch weit davon entfernt, an eine rentable technische Gewinnung denken zu können.

Nach SERTÜRNER'S Entdeckung machte die Isolierung und Reindarstellung neuer Pflanzenbasen rasche Fortschritte. Es waren aber lediglich wissenschaftliche Zwecke,

zu denen man die reinen Alkaloide darstellte und verwendete; im Handel waren nur die Pflanzenteile, welche die physiologisch wirksamen Bestandteile enthielten anzutreffen. Erst als die wissenschaftlichen Untersuchungen größere Fortschritte gemacht hatten, konnten auch Methoden ausgearbeitet werden, die eine technische Alkaloidgewinnung ermöglichten. Heute findet man große Fabrikanlagen, die sich mit der Darstellung der Opiumalkaloide (Morphin), der Chinaalkaloide (Chinin) sowie vieler anderer wichtiger Pflanzenbasen befassen.

### ***Methoden der technischen Alkaloidgewinnung.***

Die Methoden zur Isolierung der Alkaloide aus den betreffenden Pflanzen, bzw. Pflanzenteilen, variieren je nach den Eigenschaften der zu gewinnenden Alkaloide sowie der Form, in der sie in der Pflanze enthalten sind. Daß das Pflanzenmaterial, bevor man zur Abscheidung der Alkaloide übergeht, in geeigneter Weise zerkleinert werden muß, ergibt sich von selbst. Da die Alkaloide durchweg basische Eigenschaften haben, so kommen sie nur ausnahmsweise frei in der Pflanze vor; sie sind vielmehr fast immer an irgendwelche sauren Bestandteile gebunden. Aus diesen salzartigen Verbindungen können sie durch stärkere basische Körper, als sie selbst sind, wie Alkalilaugen, Kalkmilch, Ammoniak, gebrannte Magnesia etc., in Freiheit gesetzt und dann durch geeignete Lösungsmittel extrahiert werden. Sind sie mit Wasserdämpfen flüchtig, so lassen sie sich auch durch Destillation mit gespanntem Dampfe gewinnen.

Nach anderen Methoden zur Alkaloidgewinnung verfährt man in der Weise, daß man ihre salzartigen Verbindungen, so wie diese in der Pflanze enthalten sind, mit Wasser oder einem andern Lösungsmittel auszieht und die so gewonnenen Lösungen auf die betreffenden Alkaloide in der später zu beschreibenden Weise (s. Opiumalkaloide) weiter verarbeitet. Eine dritte Methode zur Isolierung beruht darauf, daß man die Pflanzenteile mit Wasser oder verdünntem Alkohol, die durch Zusatz einer starken Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure) angesäuert werden erschöpfend auszieht. Durch diese starken Säuren werden die Alkaloide den verhältnismäßig schwachen organischen Säuren, an die sie in der Pflanze gebunden sind, entzogen und gehen als meist leicht lösliche Sulfate oder Chlorhydrate in die wässrige, bzw. wässrig-alkoholische Lösung über, aus der sie dann durch starke Basen wieder zur Abscheidung gebracht werden können. Hat man zur Extraktion eine verdünnte alkoholische Lösung verwendet, so muß der Alkohol zunächst durch Destillation entfernt werden. Sind, was häufiger der Fall ist, die freien Alkaloide ebenfalls beträchtlich in Wasser löslich (und nicht mit Wasserdämpfen flüchtig), so scheidet man sie dadurch ab, daß man sie in schwer lösliche Salze oder Doppelsalze überführt. Als solche Fällungsmittel kommen z. B. in Betracht: Tannin, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Merkurijodid-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium u. s. w.

Zur Gewinnung wieder anderer Alkaloide (s. Solanumalkaloide) preßt man die Pflanzenteile aus und scheidet die Basen aus dem Preßsaft in geeigneter Weise ab.

Große Schwierigkeit macht bei der Alkaloidgewinnung die vollständige Befreiung der Pflanzenbasen von Fetten, Harzen, Eiweißstoffen u. s. w., die bei der Extraktion immer zum Teil mit in Lösung gehen. Auch die Trennung der einzelnen Alkaloide voneinander (aus den Pflanzen extrahiert man fast stets Alkaloidgemische) ist häufig recht umständlich (s. Opiumalkaloide) und erfordert die größte Aufmerksamkeit sowie reichliche Erfahrung der damit beschäftigten Arbeitskräfte. Auf die Ausführung der Methoden, nach denen man im Großbetriebe die Alkaloide aus

den Pflanzen extrahiert und die erhaltenen Alkaloidgemische trennt, soll im folgenden für die wichtigsten Pflanzenbasen etwas näher eingegangen werden.

### 1. Berberisalkaloide (s. auch diese).

Von den Berberisalkaloiden wird technisch nur das Berberin und das Hydrastin gewonnen, während die übrigen, wie Oxyacanthin, Canadin, Berbamin bisher keine praktische Bedeutung erlangt haben. Berberin sowie auch Hydrastin finden sich in sehr verschiedenen Pflanzen, sogar in solchen, die verschiedenen Familien angehören. Die technische Darstellung der beiden Alkaloide variiert etwas, je nach der Pflanzenart, aus der sie gewonnen werden soll. Als Beispiel möge die Darstellung aus dem Rhizom von *Hydrastis canadensis*, in dem beide am reichlichsten vorkommen, näher erörtert werden. In Extraktionsapparaten werden die zerkleinerten Wurzelstöcke mit Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, erschöpfend ausgezogen. Dann wird die Flüssigkeit, die immer noch saure Reaktion zeigen muß, von den ungelösten Bestandteilen durch Filtration getrennt und das klare Filtrat in Vakuumpfannen zu einem dünnen Sirup eingedampft. Zur Abscheidung des Berberins benutzt man meist das in Wasser schwer lösliche saure Berberinsulfat, das durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure als gelbes Krystallpulver zur Abscheidung gebracht wird. Zwecks Reinigung wird es zunächst von den anhaftenden Mutterlaugen befreit und dann in der Weise umkrystallisiert, daß man es in möglichst wenig siedendem Wasser löst, die heiße Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und ca.  $\frac{1}{50}$  des Gemisches konz. Schwefelsäure zusetzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle stellen reines Berberinbisulfat dar, das vielfach als solches schon in den Handel kommt.

Um freies Berberin zu gewinnen, wird das Sulfat in Wasser aufgenommen und die Schwefelsäure durch einen möglichst geringen Überschuß von Barytwasser ausgefällt. Die Flüssigkeit wird von dem Bariumsulfat getrennt und das noch in der Lösung enthaltene Barium durch Einleiten von Kohlensäure als Bariumcarbonat abgeschieden. Die blanke filtrierte Lösung, die nunmehr das freie Berberin enthält, wird zur Krystallisation eingedampft und das auskrystallisierende Berberin durch Umlösen aus Wasser (oder Sprit) gereinigt. Als wichtigstes Salz des Berberins ist das Berberinhydrochlorid zu nennen. Auch das Berberinsulfat, dessen Bereitung bereits mitgeteilt ist, sowie das saure Berberinsulfat, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung des Berberins verwendet wird, haben besondere Bedeutung.

Die bei der Berberingewinnung zurückbleibenden Mutterlaugen stellen das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Hydrastins dar; im wesentlichen enthalten sie auch nur noch dieses Alkaloid, weshalb sich seine Abscheidung auch recht einfach gestaltet. Werden die Berberinmutterlaugen mit Ammoniak alkalisch gemacht, so scheidet sich das Hydrastin ab und kann aus Essigester oder Alkohol umkrystallisiert werden. Von Salzen seien das Hydrochlorid sowie das Sulfat, die beide technisch dargestellt werden, erwähnt. Zur Bereitung des Chlorhydrats leitet man gut getrockneten Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische Hydrastinlösung, während man das Sulfat in der Weise gewinnt, daß man eine Lösung von Hydrastin in Äther mit schwefelsäurehaltigem Äther durchschüttelt.

Bei der Darstellung der Berberisalkaloide kann man auch in umgekehrter Reihenfolge verfahren, nämlich zunächst das Hydrastin und dann das Berberin isolieren. Nach dieser Methode werden die zerkleinerten Wurzelstöcke von *Hydrastis* zunächst mit Äther extrahiert, der nur das Hydrastin aufnimmt, worauf man den Rückstand in der oben beschriebenen Weise auf Berberin verarbeitet.

Zu den Berberisalkaloiden gehört ferner noch ein Umwandlungsprodukt des Hydrastins, das Hydrastinin, das als freie Base sowie auch in Form des Chlorhydrats als blutstillendes Mittel ausgedehntere Verwendung gefunden hat. Um es darzustellen, wird Hydrastin unter besonderen Bedingungen mit Salpetersäure oxydiert, u. zw. verfährt man in der Weise, daß man 10 Gew.-T. Hydrastin mit 50 Vol.-T. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 und 25 Vol.-T. Wasser vorsichtig so lange auf 50–60° erwärmt, bis eine entnommene Probe mit Ammoniak keine Fällung mehr gibt. Man hat besonders darauf zu achten, daß während der Oxydation keine oder doch nur geringe Kohlensäureentwicklung stattfindet. Aus der sauren Lösung fällt man das freie Hydrastinin durch Übersättigen mit Kalio- oder Natronlauge, trocknet und krystallisiert es dann aus Ligroin um. Hydrastininchlorhydrat gewinnt man aus der freien Base, indem man diese in der berechneten Menge konz. Salzsäure löst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eindunsten läßt. Die erhaltene Krystallmasse wird nach dem Trocknen in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach längerem Stehen erhält man einen dicken Krystallbrei von reinem Hydrastininhydrochlorid. Man entfernt die Mutterlauge durch Absaugen und trocknet die Krystalle im Vakuum.

## 2. Chinaalkaloide (s. auch diese).

Von der fabrikmäßigen Darstellung aller Alkaloide hat die Gewinnung der Chinaalkaloide, besonders des Chinins, neben der der Opiumbasen den größten Umfang erreicht. Die für die Fabrikation erforderliche Chinarinde stammt hauptsächlich aus Südamerika, aus Indien und von Java, von wo sie unter der Bezeichnung „Fabrikrinde“, in Ballen zusammengestampft, nach Europa versandt wird. Der Alkaloidgehalt der Rinden ist ein sehr wechselnder; die südamerikanischen Rinden enthalten durchweg 2–3% Chinin, während man in der Rinde von *Calisaya Ledgeriana*, die von Java stammt, schon bis 13% gefunden haben will. Neben dem Chinin finden sich in ebenfalls wechselnder Menge in der Rinde Cinchonidin, Chinidin (= Conchinin), Cinchonin und andere Alkaloide, meist an Chinasäure oder Chinagerbsäure gebunden.

In den Chininfabriken werden Chinin sowie auch seine Begleitalkaloide zunächst als Sulfate gewonnen, die dann in die freien Basen oder andere Salze umgearbeitet werden. Hauptsächlich sind es zwei Verfahren, nach denen die Isolierung der Alkaloide aus der Rinde ausgeführt wird: die Dekantiermethode und die Deplaziermethode.

Bei beiden Verfahren wird die Rinde zunächst in Stampfwerken und Mühlen fein pulverisiert und dann in großen Bottichen, die mit Rührwerken versehen sind, mit Kalkmilch zu einem Brei verrührt. Dabei werden das Chinin sowie auch die übrigen Basen aus den Verbindungen mit den oben erwähnten Säuren freigemacht. Zwecks Isolierung der Alkaloide wird nun nach der Dekantiermethode in der Weise verfahren, daß man die alkalisch reagierende Masse in rotierende, heizbare Rührwerke bringt und sie mit hochsiedenden Ölen, wie Paraffinöl, unter gleichzeitigem Erwärmen durchrührt, wobei die Alkaloide von dem Öl aufgenommen werden. Nach mehreren Stunden stellt man das Rührwerk ab und läßt die Masse erkalten. Die Rinde setzt sich sehr bald zu Boden und die oben schwimmende klare Öllösung der Alkaloide wird abgehoben. Dieses Ausschütteln mit Öl muß 2–3mal wiederholt werden, ehe alle Basen vollständig aus der Rinde herausgelöst sind. Die vereinigten Öllösungen werden mit stark verdünnter Schwefelsäure durchgewaschen,

wobei die Alkaloide den Paraffinen entzogen werden und als Sulfate in die saure wässrige Lösung gehen. Das nach kurzem Stehen sich auf der Lösung wieder absetzende Öl wird abgehoben und wieder zu neuen Extraktionen verwendet.

Das zweite Verfahren, das Deplazierverfahren, beruht auf demselben Prinzip wie das soeben beschriebene, nur die zur Verwendung kommenden Apparate sind anders gebaut. Die Extraktion der alkalisch gemachten Rinde wird in großen zylindrischen Gefäßen, die mit sog. Senkböden versehen sind, vorgenommen. Den Öllösungen werden die Alkaloide in der oben erwähnten Weise mit verdünnter Schwefelsäure entzogen.

An Stelle der hochsiedenden Öle werden auch vielfach niedrigsiedende Extraktionsmittel, wie Äther, Benzin, Ligroin oder tiefsiedende Paraffinöle verwendet. Um aus diesen Lösungen die Pflanzenbasen abzuscheiden, wird das Lösungsmittel aus Destillierblasen abgedampft, und die zurückbleibenden harzigen Massen werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, in der sich nur die Alkaloide lösen, während die Harze u. s. w. zurückbleiben. Im weiteren handelt es sich lediglich um die nicht leichte Aufgabe der Trennung des Gemisches von Alkaloidsulfaten. Hierzu sind zahlreiche Methoden im Gebrauch, und fast jede Fabrik arbeitet nach ihren besonderen, meist geheimgehaltenen Verfahren. An dieser Stelle sei nur eines der Verfahren erwähnt, auch können nur diejenigen Alkaloide berücksichtigt werden, welche praktische Bedeutung haben, also Chinin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin.

A. Chinin. Die nach einem der obigen Verfahren erhaltene schwefelsaure Alkaloidlösung wird in der Hitze mit Soda genau neutralisiert. Beim Erkalten und nach längerem Stehen scheidet sich unreines Chininsulfat aus; beigemischt sind ihm vor allem Sulfate von Hydrochinin und Cinchonidin, von denen es durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von Knochenkohle, befreit wird. Bedeutend leichter gelingt die Reinigung, wenn man das rohe Chininsulfat zunächst durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in Bisulfat überführt, das sich infolge seiner größeren Krystallisationsfähigkeit viel leichter von Hydrochinin und Cinchonidin befreien läßt. Um das Bisulfat wieder in das Sulfat zu verwandeln, löst man es in heißem Wasser auf und neutralisiert die sauer reagierende Lösung genau mit Soda. Beim Erkalten scheidet sich reines Chininsulfat aus.

Zwecks Darstellung des freien Chinins (*Chininum purum*) wird das reine Sulfat in Wasser gelöst und die Base durch Ammoniak ausgefällt. Der voluminöse, nicht krystallisierte Niederschlag nimmt nach längerem Stehen 3 Mol. Krystallwasser auf und geht in das gut krystallisierte Chininhydrat über, das auf Filtern oder in Beuteln gesammelt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen wird. Die bei der Chinindarstellung erhaltenen Mutterlaugen bilden das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der übrigen Chinaalkaloide.

Das wichtigste Chininsalz ist das bereits erwähnte Chininsulfat. Außerdem sind aber auch das saure Chininsulfat, Chininvalerianat und Chininhydrochlorid noch von Bedeutung. Zur Darstellung der letzteren geht man entweder von freiem Chinin aus, das man mit Salzsäure genau neutralisiert, oder aber man benutzt zu seiner Gewinnung das Chininsulfat. Um dieses Salz in das Hydrochlorid überzuführen, löst man es unter Zusatz von Salzsäure in siedendem Wasser auf, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium und überläßt die Lösung nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und dem Eindampfen auf Dampfbädern der Krystallisation.

In neuerer Zeit hat auch das gerbsaure Chinin, Chinintannat, Bedeutung erlangt, u. zw. lediglich wegen seines nur sehr schwachen Geschmacks. Zu seiner Bereitung löst man Chininsulfat in Wasser, dem man möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure zufügt, und fällt das Tannat durch Zusatz einer wässerigen, etwas Salmiakgeist enthaltenden Tanninlösung.

**B. Cinchonidin.** Die Abscheidung dieses Alkaloids wird durch Zusatz einer konz. Lösung von Seignettesalz zu den Chininsulfatmutterlaugen bewirkt. Das infolge seiner Schwerlöslichkeit ausfallende Cinchonidintartrat (dem ev. noch etwas Chinintartrat beigemischt ist) wird zur weiteren Reinigung durch verdünnte Salzsäure als leicht lösliches Chlorhydrat wieder in Lösung gebracht. Durch Zusatz einer konz. Ammoniaklösung oder durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks wird die freie Base aus der Chloridlösung ausgefällt, der Niederschlag auf Filter gebracht, gewaschen und bei 40–45° im Vakuum getrocknet. Um fast immer beigemischartes Chinin und Chinidin zu entfernen, wird die Rohbase so lange mit Äther extrahiert, bis eine Probe, in Chlorwasser gelöst, durch Ammoniakzusatz keine Grünfärbung mehr gibt. Diese Reaktion (Thalleiochin-Reaktion) ist erforderlich, um sicher zu sein, daß sowohl Chinin als auch Chinidin entfernt sind (Cinchonidin ist in Äther nur äußerst schwer löslich). Verläuft die Thalleiochin-Reaktion negativ, d. h. tritt keine Grünfärbung mehr auf, so löst man die Base in verdünnter Salzsäure wieder auf und bringt sie abermals durch Ammoniak zur Abscheidung. Dieses Lösen in Salzsäure und Wiederausscheiden durch Ammoniak muß ev. mehrfach wiederholt werden. Schließlich wird das freie Cinchonidin durch Umkrystallisieren aus Weingeist in vollkommener Reinheit erhalten.

**C. Chinidin (= Conchinin).** Hat man aus den Sulfatmutterlaugen das Cinchonidin durch Kalium-natrium-tartrat farblos abgeschieden, so läßt sich aus dem Filtrat das Chinidin mit einer nicht zu konz. Jodkaliumlösung ausfällen. Sind die Alkaloidlaugen, was meist der Fall ist, stark gefärbt, so werden sie, bevor man zur Abscheidung des Chinidins schreitet, durch Behandeln mit Tierkohle entfärbt. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Chinidin setzt sich rasch zu Boden und kann leicht von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Nachdem man es durch Zentrifugieren von den letzten Resten der Mutterlauge befreit hat, wird es in verdünnter Essigsäure gelöst und aus dieser Lösung das freie Chinidin durch Ammoniak ausgefällt. Wenn erforderlich, wird die Essigsäurelösung nochmals mit Tierkohle entfärbt. Zur endgültigen Reinigung wird das Chinidin aus Spirit umkrystallisiert. Nach einem neueren Verfahren von DE VRIG verwendet man zur Abscheidung des Chinidins nicht das teure Jodkalium, sondern man fällt das Alkaloid mit überschüssiger Weinsäure als schwerlösliches Chinidinbitartrat.

Nicht für jeden Betrieb lohnt sich die Isolierung des Chinidins, da die in manchen Fabriken verwendete Chinarinde so arm an diesem Alkaloid ist, daß man auf seine Gewinnung Verzicht leistet.

**D. Cinchonin.** Die Mutterlaugen von der Chinidindarstellung enthalten im wesentlichen nur noch Cinchonin. In geringen, zum Teil äußerst geringen Mengen sind noch mindestens zwölf andere Alkaloide in dem Chinarindenauszug gefunden worden. Ist das Cinchonin in beträchtlichen Mengen vorhanden, so kommt es bisweilen vor, daß sich ein Teil desselben bereits mit dem Chininsulfat abscheidet. Die Hauptmenge bleibt aber in den Sulfatlaugen gelöst und wird aus diesen durch Kalkmilch oder Natronlauge ausgefällt. Die braune harzige Fällung wird erschöpfend mit siedendem Alkohol ausgezogen. Da Cinchonin in diesem Lösungsmittel in der Kälte recht schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Erkalten fast quantitativ

wieder aus, während die übrigen noch vorhandenen Basen in Lösung bleiben. Es wird auf großen Nutschen oder durch Zentrifugen von den Krystallisationsmutterlaugen befreit und durch Aufschlemmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in das Sulfat übergeführt. Dieses wird unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, dann wird das Cinchonin durch Alkali wieder abgeschieden und durch Umlösen aus Weingeist in reiner Form gewonnen.

Weitere Alkaloide werden im Großbetriebe bis jetzt aus der Chinarinde nicht isoliert. Sie sind alle in dem bei der Cinchoningewinnung zurückbleibenden alkoholischen Extrakt enthalten. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels, das wieder zu neuen Extraktionen Verwendung findet, bleiben sie als dunkelbraun gefärbte, harzige Masse zurück, die durch häufiges Ausziehen mit siedendem Wasser zum Teil von den ihnen anhaftenden Farbstoffen befreit werden. Durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Alkalien wird das Alkaloidgemisch noch weiter gereinigt und schließlich durch gelindes Erwärmen in irgendwelchen Formen (Tafeln, Würfeln oder Stangen) geschmolzen. So kommt es unter dem Namen Chinoidin in den Handel. In diesem Gemisch von Chinabasen sind natürlich auch zahlreiche Umwandlungsprodukte des Chinins, Cinchonins etc. enthalten, die als solche nicht in der Chinarinde vorkommen, sondern sich erst im Laufe der Fabrikation der beschriebenen Alkaloide gebildet haben. Praktische Verwendung findet das Chinoidin als wohlfeiles Fiebermittel.

### 3. Cocaalkaloide (s. auch diese).

Für die Gewinnung der Cocabasen kommen vor allem die Blätter eines in Südamerika einheimischen, strauchartigen Gewächses, *Erythroxylon coca*, in Betracht. Zwei Alkaloide sind es hauptsächlich, die technisch aus dieser Pflanze gewonnen werden: das Cocain und das Hygrin. Letzteres ist ein ziemlich dickflüssiges, meist etwas dunkel gefärbtes, nikotinartig riechendes Öl, das neben dem eigentlichen Hygrin geringe Mengen mehrerer anderer Basen enthält.

Außer den beiden oben genannten Alkaloiden haben auch das Cinnamylisatropylcocain und besonders das Tropacocain große Bedeutung erlangt. Die letztgenannte Base ist besonders reichlich in der Javacoca enthalten; im Handel trifft man sie durchweg als Hydrochlorid an.

Die technische Gewinnung der Cocaalkaloide geschieht heute durchweg nach der mehr oder weniger modifizierten Methode von BIGNON. Eine detaillierte Arbeitsweise kann nicht mitgeteilt werden, da sie von den Fabriken nicht verraten wird. In Deutschland sowie überhaupt in Europa werden die Cocabasen nicht aus dem Pflanzenmaterial selbst isoliert, sondern man beschränkt sich lediglich darauf, ein meist aus Südamerika als Hydrochlorid oder als freie Base importiertes Rohcocain zu reinigen, wobei man als Nebenprodukt das Hygrin gewinnt. Der Cocaingehalt der Rohbase schwankt je nach ihrer Güte zwischen 75–90%. Die fabrikmäßige Darstellung des Rohcocains, wie sie an Ort und Stelle ausgeführt wird, verläuft in großen Zügen etwa folgendermaßen: Die Cocablätter werden zunächst an der Sonne oder durch gelindes Erwärmen getrocknet und möglichst fein pulverisiert. Das so vorbereitete Blattpulver kommt in kupferne Blasen und wird hier unter schwachem Anheizen durch Dampfschlangen mit einem Gemisch von verdünnter Sodalösung und einer Petroleumfraktion vom  $Kp$  200–250° längere Zeit durchgerührt. Durch die Soda werden die Basen aus ihren Salzen abgeschieden und können so von dem Öle aufgenommen werden. Das Öl samt der wässerigen Flüssigkeit wird schließlich durch Druckluft von dem Blattpulver abgepreßt und,

nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt hat, das Öl abgehoben. Diesen Extraktionsprozeß werden die Blätter mehrfach unterworfen, bis alle vorhandenen Alkaloide herausgelöst sind. Dem Mineralöl entzieht man die Basen dadurch wieder, daß man es mit verdünnten Säuren, zumeist mit Salzsäure, bis zur neutralen oder doch nur ganz schwach sauren Reaktion durchschüttelt. Das Hydrochlorid des Rohcocains scheidet sich dabei sehr bald als fast weißer, krystallinischer Körper ab und wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung, die zuvor von dem Petrolöl getrennt wird, gewinnt man auch die letzten Reste des Rohcocains. In dieser Form, ohne weitere Reinigung, kommen die Cocaalkaloide zum Versand nach Europa.

Ebenso wie von den amerikanischen Fabriken die Gewinnung des Rohcocains geheimgehalten wird, wird auch von den europäischen Betrieben die Art und Weise der Aufarbeitung desselben nicht mitgeteilt. Das Verfahren von LÖSSEN zur Trennung von Cocain und Hygrin, auf die es in der Technik nur ankommt, beruht auf der Schwerlöslichkeit der letzteren in Äther. Man verfährt in der Weise, daß man aus dem Hydrochlorid des Rohcocains die Alkaloide durch Sodalösung in Freiheit setzt und die alkalische Lösung wiederholt mit Äther ausschüttelt. Cocain geht in Lösung, während Hygrin nicht aufgenommen wird. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Cocain wird durch Lösen in verdünnter Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt und aus diesem durch Alkalien wieder abgeschieden. Dieses Lösen und Wiederausfällen wird so lange wiederholt, bis sich das Cocain in krystallinischer Form abscheidet und durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt werden kann.

Von den Cocainsalzen ist das Cocainum hydrochloricum das wichtigste. Es wird fabrikmäßig dargestellt, jedoch sind die Einzelheiten bei der Gewinnung nicht bekannt. Man neutralisiert Cocain möglichst genau mit verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Zur Reinigung krystallisiert man den Rückstand aus Ätheralkohol oder aus Petroläther um.

Hygrin. Aus den mit Äther erschöpfend extrahierten Cocainmutterlaugen läßt sich durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf oder durch Ausziehen mit Chloroform ein Öl gewinnen, aus dem man durch fraktionierte Destillation im Vakuum eine unter etwa 20 mm Druck bei 92–94° siedende Flüssigkeit isoliert, die als Hygrin in den Handel kommt.

#### 4. Opiumalkaloide (s. auch diese).

Unter Opium versteht man bekanntlich den in geeigneter Weise gewonnenen eingetrockneten Milchsaft von *Papaver somniferum* L., der aus den Produktionsländern (Kleinasien, Persien, Ostindien und China) in Form von Broten oder Kuchen in den Handel gebracht wird. In diesem Produkt sind mindestens 20 verschiedene Alkaloide enthalten, die alle zu trennen natürlich nicht Aufgabe der Großbetriebe sein kann, zumal einzelne nur in äußerst geringen Mengen vorhanden sind. Trotzdem ist es für die Technik noch eine recht schwierige Aufgabe, die für sie wichtigen Basen aus dem Gemisch in einer rentablen Weise abzuscheiden. Hauptsächlich sind es die folgenden sechs Alkaloide, auf deren Gewinnung es ankommt: Morphin, Codein, Narkotin, Papaverin, Thebain und Narcein. Es sind im Laufe der Zeit eine recht stattliche Zahl von Methoden in Vorschlag gebracht worden, aber die weitaus meisten kommen für den Großbetrieb aus dem einen oder andern Grunde nicht in Betracht. Vielfach sind es auch nur Variationen der alten und bewährten Methode von ROBERTSON, GREGORY und ANDERSON. Das Prinzip, nach dem

man bei dieser Methode zur Trennung der oben genannten Alkaloide verföhrt, ist folgendes: Das Opium des Handels wird zunächst in recht dünne Scheiben oder kleine Stücke zerschnitten, welche mit warmem Wasser erschöpfend ausgezogen werden. Man erhält so eine Lösung der im Opium enthaltenen Alkaloidsalze neben reichlich in kolloidaler Lösung befindlichen Harzen und anderen pflanzlichen Stoffen. Als Säuren, an welche die Opiumbasen gebunden sind, kommen vorzüglich Mekonsäure, Milchsäure und Schwefelsäure in Betracht. Es sind dies Säuren, deren Calciumsalze in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (mekon- und milchsaures  $Ca$ ) oder praktisch unlöslich ( $CaSO_4$ ) sind. Aus diesem Grunde versetzt man das Opiumextrakt mit einer Chlorcalciumlösung und filtriert die sich abscheidenden Calciumsalze ab; dabei werden gleichzeitig auch nicht unbeträchtliche Mengen der die Weiterverarbeitung sehr störenden harzigen Produkte mit ausgefällt. In der Lösung, die man zu einem dünnen Sirup eindampft, sind die Hydrochloride der Opiumalkaloide enthalten.

Die in Wasser am schwersten löslichen chlorwasserstoffsäuren Salze scheiden sich, wenn man die Lösung der Krystallisation überläßt, nach kurzem Stehen aus. Es sind dies die Chlorhydrate von Morphin und Codein, die leicht durch Filtrieren oder Zentrifugieren von den Mutterlaugen befreit werden können. Infolge der sehr stark basischen Natur des Codeins gestaltet sich die Trennung von Morphin und Codein verhältnismäßig einfach; man löst die Hydrochloride in Wasser auf und setzt Ammoniak zu: nur Morphin fällt aus, während das Codein sich erst durch Alkalilaugen zur Abscheidung bringen läßt. Nach einem neueren Verfahren von PLUGGE benutzt man zur Trennung der beiden Alkaloide das schwerlösliche rhodanwasserstoffsäure Salz des Codeins.

Die von Morphin- und Codeinchlorhydrat befreiten Mutterlaugen enthalten im wesentlichen noch die Chloride von Narkotin, Thebain, Papaverin und Narcein; (ein nicht unbeträchtlicher Teil des Narkotins findet sich auch noch in den Opiumrückständen). Zur Trennung dieser Körper wird die Lauge mit Wasser verdünnt, und die sich dabei abscheidenden Harze werden durch Filtration entfernt. Durch reichlichen Ammoniakzusatz können Narkotin, Thebain und der größte Teil des Papaverins niedergeschlagen werden, wohingegen Narcein und der Rest des Papaverins durch dieses Agens nicht zur Abscheidung gebracht werden können.

**A. Trennung von Narkotin, Thebain und Papaverin.** Das Gemisch dieser drei Alkaloide wird, nachdem es mit Ammoniak abgeschieden, auf Filtern gesammelt, mit starker Kalilauge verrührt und dann mit Wasser versetzt. Narkotin bleibt ungelöst, während Thebain und Papaverin in Lösung gehen. Die beiden letzteren Basen werden dadurch voneinander getrennt, daß man ihre Lösung mit Essigsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt und darauf das Papaverin durch basisches Bleiacetat ausfällt, während man in der Mutterlauge, die zuvor durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure entbleit wird, das Thebain durch Ammoniak abscheidet.

**B. Trennung von Narcein und Papaverin (Mekonin).** Diese durch Ammoniak nicht ausfällbaren Pflanzenbasen sind im Filtrat der unter A genannten Körper enthalten. Bei der Aufarbeitung der Filtrate kommt es hauptsächlich auf die Gewinnung des Narceins an. Zu diesem Zwecke behandelt man die Lösung zunächst mit Bleiacetat, filtriert, entbleit das Filtrat und versetzt nach abermaliger Filtration mit einem Überschuß von Ammoniak. Dann wird die Flüssigkeit, ohne sie jedoch beträchtlich zu erwärmen, bis zur Bildung einer Oberflächenhaut eingengt. Überläßt man sie nun der Krystallisation, so scheidet sich das am reichlichsten

vorhandene Alkaloid, das Narcein, ziemlich vollständig ab, wohingegen die anderen Basen in Lösung bleiben. Um auch diese noch zu gewinnen, engt man die Mutterlauge noch weiter ein und extrahiert sie dann mit Äther. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser, das mit verdünnter Salzsäure angesäuert ist, aus, so wird von der verdünnten Säure nur das Papaverin (nicht aber Mekonin) aufgenommen. Die nach dieser Methode gewonnenen Rohalkaloide bedürfen natürlich noch der weiteren Reinigung, da sie alle mehr oder weniger des einen oder andern Alkaloids beigemengt enthalten. Diese weitere Reinigung wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln oder aber dadurch bewirkt, daß man von den betreffenden Basen besonders leicht zu reinigende Salze oder sonstige charakteristische Derivate, aus denen sich die Alkaloide leicht wieder regenerieren lassen, darstellt.

Von den Salzen der Opiumalkaloide sind die des Morphins am wichtigsten. Erwähnt seien das Morphinacetat, Morphinhydrochlorid, Morphinsulfat sowie das weinsaure Morphin. Zu ihrer Darstellung löst man in der betreffenden verdünnten Säure die berechnete Menge Morphin auf, ev. unter schwachem Erwärmen, und überläßt dann die Lösung der Krystallisation oder dampft sie bis zur beginnenden Salzabscheidung ein. Besondere Schwierigkeit bereitet die Gewinnung des reinen Acetats, da es große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen hat und leicht Essigsäure abspaltet, so daß man Gemische von Morphin, Morphinacetat und sogar basisches Morphinacetat erhält. Infolgedessen muß man sich bei seiner Darstellung genau an besondere Vorschriften und Rezepte halten. Nach einem derselben fügt man zu einer heißen Lösung von 10 T. Morphin in 30 T. Wasser 7 T. einer 30%igen Essigsäure, filtriert die Lösung und dunstet sie bei 60° auf etwa 20 T. ab. Nach längerem Stehen und beim Animpten mit einem Morphinacetatkrystall erhält man hinreichend reines essigsaures Morphin.

### 5. Solanumbasen (s. auch diese).

Zu den Solanumbasen rechnet man ca. 10 Alkaloide, die in den zu der Familie der Solanaceen gehörigen Pflanzen vorkommen, von denen das Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin und das Nicotin die wichtigsten sind. Ferner gehören hierher das Pseudo-Hyoscyamin, Belladonnin, Apoatropin, Solanin und einige andere mehr. Die technische Gewinnung des Atropins, Hyoscyamins, Scopolamins und Nicotins soll im folgenden erörtert werden.

a) Atropin. Dieses Alkaloid findet sich in den Pflanzen als solches höchst wahrscheinlich nur äußerst spärlich, vielmehr bildet es sich erst aus einer reichlicher vorkommenden, aber unter den Bedingungen, unter denen die Alkaloide aus den Pflanzen gewonnen werden, äußerst unbeständigen Base, dem Hyoscyamin. Dargestellt wird Atropin aus *Atropa belladonna* (Tollkirsche) sowie aus den reifen Samen von *Datura stramonium* (Stechapfel), die im Handel mit dem Namen Daturin belegt werden. Die Gewinnung des Atropins aus den Pflanzen resp. Pflanzenteilen gestaltet sich verhältnismäßig einfach, wenigstens was die Trennung von den Begleitalkaloiden anbelangt. Einige Schwierigkeiten liegen nur in der Befreiung des Alkaloidgemisches von den beigemengten Harzen, Eiweißstoffen, Fetten etc. Hauptsächlich sind es zwei Verfahren, nach denen man das Atropin gewinnt, ein älteres von RABOURDIN und ein neueres, das im wesentlichen von PESCI, GERRARD und PROCTER ausgebildet wurde:

Nach RABOURDIN scheidet man das Atropin aus der frischen *Atropa belladonna*-Pflanze in folgender Weise ab: die frisch blühenden Pflanzen (zu dieser Zeit ist ihr Alkaloidgehalt am größten) werden gesammelt, in Mühlen zerquetscht und der

Saft durch Pressen oder Zentrifugen abgeschieden. In ihm sind die gesamten Alkaloide enthalten. Der Preßsaft wird zunächst auf ca. 80° erwärmt, wodurch das in ihm enthaltene Eiweiß zur Koagulation und damit in eine Form gebracht wird, in der man es leicht durch Filtration entfernen kann. Nun werden dem Saft die Alkaloide durch Ausschütteln mit Alkali und Chloroform entzogen; durch das Alkali werden die Pflanzenbasen in Freiheit gesetzt und dann vom Chloroform aufgenommen. Das Extraktionsmittel nimmt dabei gleichzeitig organische Farbstoffe, Fette, Harze etc. mit auf, die ihm nach Möglichkeit durch Ausschütteln mit Wasser wieder genommen werden. Nun destilliert man das Chloroform in Dampfbädern ab und entzieht dem Rückstand, der meist eine grüngefärbte, harzige Masse bildet, die Alkaloide durch stark verdünnte Schwefelsäure. Die saure Lösung, die die Pflanzenbasen als Sulfate enthält, muß, wenn die vorhergegangenen Operationen mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt worden sind, farblos oder doch nur sehr schwach gefärbt sein. Die Alkaloide, es handelt sich im wesentlichen nur um Atropin, werden durch eine konz. Pottaschelösung wieder abgeschieden, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und dann in Weingeist gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert das Atropin aus, während die Begleitalkaloide in der Mutterlauge gelöst bleiben.

Als Beispiel für die Ausführung des neueren Verfahrens soll die Atropingewinnung aus Daturin oder aus den getrockneten Wurzeln von *Atropa belladonna* erwähnt werden. Das fein gepulverte Pflanzenmaterial wird erschöpfend mit 90% igem Spiritus ausgezogen und die weingeistige Lösung mit wenig Kalkmilch versetzt. Nachdem man ca. einen Tag lang hat stehen lassen, wird filtriert und das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Hat sich das ausgefallene Calciumsulfat abgesetzt, so dekantiert man die klare Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und entfernt den Alkohol durch Destillation. Der schwach saure Destillationsrückstand wird nun zwecks Entfernung von Harzen und Fetten mehrfach mit Petroläther ausgeschüttelt und dann mit Pottaschelösung schwach alkalisch gemacht; man darf jedoch Pottasche nur bis zur eben beginnenden Trübung zugeben. Es hat dieser Kaliumcarbonatzusatz den Zweck, die immer noch vorhandenen Verunreinigungen — Harze etc., die sich nach etwa 24stündigem ruhigen Stehen absetzen — völlig zu entfernen. Aus der blank filtrierten Lösung werden nun das Atropin und mit ihm auch die übrigen Alkaloide durch Übersättigen mit konz. Pottaschelösung ausgefällt und in derselben Weise, wie oben angegeben, gereinigt.

Außer dem freien Atropin haben auch mehrere seiner Salze große Bedeutung, so vor allem das Sulfat und das Valerianat, die infolgedessen auch technisch gewonnen werden. Zur Darstellung des ersteren neutralisiert man eine Lösung von 1 T. Schwefelsäure in 10 T. absolutem Alkohol genau mit möglichst reinem Atropin. Die Abscheidung des gebildeten Sulfats wird durch Äther bewirkt, u. zw. verfährt man hierbei, um das Atropinsulfat gleich in genügend reinem Zustande zu erhalten, in der Weise, daß man die mit der freien Base neutralisierte alkoholische Schwefelsäure mit Äther überschichtet. So wie der Äther in die alkoholische Lösung hineindiffundiert, scheidet sich das Atropinsulfat krystallinisch aus. Das Atropinvalerianat wird auf ganz analoge Weise hergestellt, nur bedarf es längerer Zeit, und man muß auf 0° abkühlen, ehe das Salz zur Krystallisation kommt.

b) Hyoscyamin wird aus dem Bilsenkraut in ähnlicher Weise gewonnen wie Atropin aus der Belladonnawurzel. Bei seiner Darstellung muß man jedoch jegliches Erwärmen vermeiden, sobald man das Alkaloid durch Alkalien in Freiheit gesetzt hat, da es unter diesen Bedingungen sehr leicht in Atropin übergeht. Auch

muß die Mutterlauge, nachdem man die Base abgeschieden hat, mehrfach mit Chloroform oder Äther ausgeschüttelt werden, um keine zu großen Verluste zu erleiden.

c) Aus den Mutterlauge der Hyoscyamindarstellung gewinnt man das Scopolamin. Zu diesem Zwecke sättigt man die Laugen mit Brom-, resp. Jodwasserstoffsäure, setzt Alkohol hinzu und läßt längere Zeit stehen. Bald beginnt die Ausscheidung von brom-, bzw. jodwasserstoffsauem Scopolamin. Man reinigt die Krystalle, nachdem man sie abfiltriert hat, durch Umlösen aus wenig verdünntem Alkohol. Besonders das Scopolaminhydrobromid zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus.

Um aus dem Bromhydrat die freie Base zu gewinnen, zersetzt man seine wässerige Lösung mit Pottasche und extrahiert das Alkaloid mit Chloroform. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein zäher Sirup, den man in Äther wieder löst. Beim langsamen Abdunsten des letzteren erhält man das Scopolamin in gut ausgebildeten Krystallen.

d) Nicotin findet sich, an Äpfelsäure gebunden, in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen in allen Tabakpflanzen. Von den verschiedenen Methoden zu seiner Darstellung eignet sich für den Großbetrieb besonders die von LAIBLIN empfohlene. Die zerkleinerten Tabakblätter werden mit Wasser übergossen und etwa einen Tag lang stehen gelassen. Die genügend aufgeweichte Masse wird dann kurze Zeit auf ca. 170° erwärmt. Nach dem Erkalten preßt man die Flüssigkeit von dem Pflanzenmaterial ab und behandelt letzteres noch mehrmals in derselben Weise mit Wasser. Die vereinigten klebrigen Extrakte werden auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft, in Destillierblasen gefüllt und mit reichlich Kalkmilch versetzt. Unterwirft man die alkalische Flüssigkeit der Destillation mit gespanntem Wasserdampf, so destilliert Nicotin über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald eine Probe des Destillats den charakteristischen Nicotingeruch nicht mehr aufweist. Nun wird das Destillat mit Oxalsäure schwach angesäuert und bis zur beginnenden Krystallisation auf Dampfbädern eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich neben anorganischen Salzen oxalsaures Nicotin aus. Die Krystallkrusten werden von der Mutterlauge befreit und dann mit soviel konz. Alkalilauge versetzt, wie der Menge der vorher verwendeten Oxalsäure entspricht. Durch das Alkali wird das Nicotin in Freiheit gesetzt und scheidet sich als auf der Flüssigkeit schwimmendes Öl ab. Es wird abgehoben, und die noch in der wässerigen Flüssigkeit gelöst gebliebenen Anteile werden durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird die zurückbleibende Base mit der Hauptmenge vereinigt und dann durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt. Als reines Nicotin gilt die bei 240–242° übergehende Fraktion (s. auch die Tabakextrakte).

## 6. Strychnosalkaloide (s. auch diese).

Neben den Curarealkaloiden sind es vor allem zwei Pflanzenbasen, die zu dieser Gruppe gehören: das Strychnin und das dieses fast immer begleitende Brucin. Am reichlichsten sind diese beiden letzteren Basen in *Strychnos nuxvomica* (Brechnuß oder Krähenaugen) und in den Samen von *Strychnos Ignatii* (Ignatiusbohnen) enthalten. Diese beiden letzteren Pflanzen sind es auch vor allem, aus denen technisch sowohl das Strychnin als auch das Brucin gewonnen wird; vielleicht kommen noch einige ostindische und afrikanische *Strychnos*arten in Betracht.

Um Strychnin und Brucin aus den Brechnüssen zu gewinnen, werden diese zunächst aufgeweicht, indem man sie mit siedendem Wasser behandelt. Dann werden sie durch Walzwerke zerquetscht. Die erhaltene breiige Masse kocht man mehrfach mit wässerigem Weingeist aus. Aus dem gewonnenen Extrakt wird, nachdem man es durch Filtrieren geklärt hat, der größte Teil des Alkohols durch Destillation wieder entfernt. Durch Zusatz einer Bleizuckerlösung erreicht man, daß ein großer Teil der von dem Alkohol mitextrahierten Verunreinigungen ausgefällt und abfiltriert werden kann. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff wieder entbleit und dann stark eingeeengt. Nunmehr können Strychnin und Brucin durch Laugen, Kalkmilch oder Magnesia ausgefällt werden. Das Basengemisch — dessen völlige Abscheidung erst nach mehrtägigem Stehen erfolgt und durch zeitweises Rühren beschleunigt werden muß — wird in Beuteln gesammelt oder durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit. Durch Kochen mit reichlich Alkohol werden die Alkaloide wieder in Lösung gebracht, die Lösung wird von den sich nicht auflösenden Verunreinigungen getrennt und dann das Lösungsmittel zum größten Teile wieder abdestilliert. Das besonders in kaltem Alkohol recht schwer lösliche Strychnin scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Sprit unter Zusatz von Tierkohle in völliger Reinheit erhalten.

Zur Brucingewinnung dienen die genannten Strychninmutterlaugen, die man alle vereinigt und durch Destillation vom größten Teil des Alkohols befreit. Durch Neutralisation mit Oxalsäure fällt man die Oxalate der noch vorhandenen Basen aus, sammelt und trocknet sie. Da das Oxalat des Brucins in kaltem hochprozentigen Alkohol nur äußerst schwer löslich ist, so erschöpft man die Oxalsäurefällung in der Kälte mit starkem Weingeist. Das ungelöst bleibende oxalsäure Brucin wird dann in siedendem Wasser gelöst und die Base durch Alkalizusatz — man verwendet auch vielfach gebrannte Magnesia — zur Abscheidung gebracht. Man filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert das Brucin aus verdünntem Alkohol um.

Wirtschaftliches. Über den bedeutenden Handelsverkehr mit Alkaloiden gibt die Statistik nur einen höchst unvollkommenen Anhalt, weil, abgesehen von den Verbindungen des Chinins, die so verschiedenwertigen Salze der einzelnen Alkaloide in Deutschland und in anderen Ländern summarisch in einer Position zusammen aufgeführt werden, deren Wertzahlen natürlich sehr unsicher erscheinen. Nur die eine Tatsache geht aus den statistischen Angaben hervor, daß Deutschland mehr hochwertige Produkte ein- als ausführt.

Ein- und Ausfuhr von Alkaloiden, alkaloidischen und sonstigen Verbindungen  
(Nr. 380 b des deutschen Zolltarifs von 1907–1912).

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge	Wert	Menge	Wert
	dz	1000 M.	dz	1000 M.
1907	345,74	6646	486,52	9045
1908	314,68	5563	688,56	13083
1909	328,36	5521	616,56	11709
1910	374,84	5818	807,54	12113
1911	383,53	9689	1117,17	4073
1912	450,03	11369	823,57	5075

Die starke Verminderung des Wertes in der deutschen Ausfuhr rührt von einer genaueren Erfassung der Mengen und Werte der einzelnen Alkaloide her. In Wahrheit ist der deutsche Export nicht zurückgegangen.

Die Einfuhr lieferten im Jahre 1912 im wesentlichen England (115,15 dz) und die Schweiz (232,56 dz), während die Ausfuhr zur Hälfte nach den Vereinigten Staaten (401,10 dz) sowie nach England (113,29), Rußland (71,31 dz) und Frankreich (64,82 dz) ging.

Siedler.

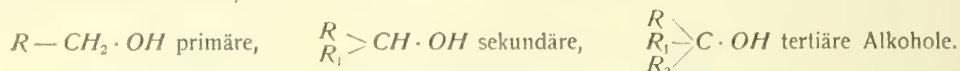
**Alkanna** s. Farbstoffe, pflanzliche.

**Alkasal**, Alkasol, Aluminium-Kaliumsalicylat, angeblich ein nach *D. R. P.* 78903 durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Aluminiumsalicylat in der Wärme gewonnenes Doppelsalz aus Aluminiumsalicylat und Kaliumsalicylat. Veraltet; ebenso

**Alkasal** „*Athenstädt*“, Aluminium-Kaliumacetat,  $Al(OH)_2 \cdot (CH_3COO)_3K$ ; soll nach *D. R. P.* 94851 entstehen, wenn man eine 25%ige Lösung von  $2/3$ -Aluminiumacetat mit Alkaliacetaten zusammenbringt.

Zernik.

**Alkohole** nennt man die organischen Verbindungen, welche sich von Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe  $-OH$  ableiten. Befinden sich außerdem noch mindestens 2 freie Wasserstoffatome am selben Kohlenstoff, so heißt der Alkohol primär, bei Gegenwart von nur einem Wasserstoffatom sekundär und, wenn überhaupt kein freier Wasserstoff mehr am selben Kohlenstoffatom haftet, tertiär:



Es existieren auch mehrwertige Alkohole, d. h. solche, die die  $OH$ -Gruppe zweimal oder öfter im Molekül enthalten. Bedingung ist dabei, daß auf jedes Kohlenstoffatom nur eine  $OH$ -Gruppe kommt. Zu den mehrwertigen Alkoholen gehört von technisch wichtigen Verbindungen vor allem das Glycerin, sodann leiten sich die Zuckerarten von ihnen ab. Von den einwertigen Alkoholen sind besonders die Derivate bis zur fünften Kohlenstoffreihe wichtig; sie entstehen bei Gärungsprozessen und finden eine große industrielle Anwendung.

Von allgemeinen rein chemischen Bildungs- und Darstellungsweisen seien die folgenden genannt: Erwärmen von Halogenverbindungen mit Wasser auf  $100^\circ$ :



verseifen von Estern durch Kochen mit Alkalien oder Säuren; aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff und nachfolgenden Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl; aus primären Aminen durch salpetrige Säure; aus Aldehyden, Ketonen oder Säurederivaten mittels magnesiumorganischer Verbindungen oder durch Reduktion.

Die Nomenklatur der Alkohole wird meist von dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffradikal abgeleitet, z. B.  $C_2H_5 \cdot OH$  Äthylalkohol; nach der Genfer Nomenklatur hat man zur Kennzeichnung von Alkoholen die Endung  $-ol$  anzuhängen, demnach ist Äthanol für das eben angeführte Beispiel zu sagen; eine dritte Nomenklatur geht auf den Methylalkohol zurück, der auch Carbinol genannt wird, von dem sich alle anderen Alkohole ableiten lassen, z. B.  $(CH_3)_3C \cdot OH$  Trimethylcarbinol.

Die Alkohole dienen teils als Lösungsmittel, teils zur Darstellung von Äthern und Estern, sie spielen ferner im Branntweingewerbe und in der Parfümerie eine wichtige Rolle. Durch Oxydationen entstehen aus ihnen Aldehyde, Ketone oder Säuren; s. auch im besonderen die Artikel Amylalkohol, Äthylalkohol, Gärung, Holzdestillation, bei denen auch das historische Material behandelt wird.

F. Sachs.

**Alkoholfreie Blütenöle** s. Riechstoffe.

**Alkoholfreie Getränke** sind Erzeugnisse verschiedener Art, die Wein, Bier und Brantwein ersetzen und zu dauerndem Genuß einladen sollen. In allen Zeiten sind, soweit die Geschichtsforschung zurückreicht, alkoholhaltige und alkoholfreie Getränke verwendet worden; indessen hat sich der Gebrauch von flüssigen Genußmitteln, bei denen der Schwerpunkt auf dem Freisein von Alkohol liegt, erst in neuerer Zeit mehr und mehr eingebürgert, nachdem die Erkenntnis von der Gesundheitsschädlichkeit des Alkohols in weiten Kreisen der Bevölkerung der Kulturländer Platz gegriffen hat.

Wenn man den Durchschnittsgehalt des Bieres an reinem Alkohol zu 4%, des Weines zu 10%, des Brantweins zu 30% annimmt, so werden nach BLYTHIEN in Deutschland jährlich ungefähr 400, in Frankreich 600, in Rußland 800 Millionen Liter absoluten Alkohols genossen. Betrachtet man es als eine Aufgabe der „alkoholfreien Industrie“, diese Alkoholmengen auch nur zum Teil durch alkoholfreie Genußmittel zu verdrängen, so ist hieraus die große volkswirtschaftliche und volkswohlfahrtsliche Bedeutung der genannten Präparate ersichtlich.

Zum Ersatz der alkoholischen Getränke dienen natürliche und künstliche Mineralwässer (s. Mineralwasser), ferner Fruchtsaftlimonaden, alkoholfreie Trauben- und Obstmoste, die auch wohl „alkoholfreie Weine“ genannt werden, dann alkoholfreies Bier, brausende Milchgetränke und die sog. „Brauselimonaden“.

Die **Fruchtsäfte** sind wegen ihres Gehalts an Fruchtsäuren, aromatischen Substanzen und Zucker geeignet, die alkoholhaltigen Genußmittel hinsichtlich des Geschmacks und Geruchs aufs beste zu ersetzen. Sie enthalten ferner verdauungsanregende, natürliche Enzyme und physiologisch wichtige Salze und sind aus allen diesen Gründen als diätetische Präparate von großer Bedeutung. Die Darstellung geschieht entweder durch Gärung und nachheriges Verkochen des ausgegorenen Saftes mit Zucker oder durch Zuckern des ungegorenen Saftes. Bei der Gärung kann man ebenfalls auf verschiedene Weise verfahren, nämlich, indem man entweder die zerkleinerten Früchte oder den frisch ausgepreßten Saft vergären läßt. Im letztgenannten Falle empfiehlt sich der Zusatz gewisser Hefen. Ein Zusatz von Zucker vor der Gärung vermehrt den Gärungsalkohol und damit die Abscheidung der trübenden Substanzen. Der vergorene Saft besitzt in jedem Falle einen gewissen Alkoholgehalt, der auch durch Kochen nicht ganz zu entfernen ist. So enthält Himbeersaft  $\frac{1}{3}$ – $\frac{2}{3}$ %, Alkohol, Citronensaft 1–2%. Da die Haltbarkeit der Fruchtsäfte eine nur begrenzte ist, wird vielfach der gegorene, ungezuckerte Saft, der sogenannte „succus“, mit ungefähr 10% Alkohol versetzt und auf diese Weise konserviert. Beim Verkochen solchen Saftes mit Zucker gewinnt man einen noch bis 4% Alkohol enthaltenden Saft, der mithin auch beim Verdünnen mit Wasser ein alkoholfreies Getränk nicht ergibt.

Zur Herstellung kohlenensäurehaltiger Getränke auf Flaschen sind die natürlichen Fruchtsäfte wegen früher oder später eintretender Trübungen durch ausfallende Schleim- und Eiweißstoffe wie wegen ihrer mangelhaften Färbung nicht geeignet, weshalb die Fabrikanten zu diesem Zwecke auf künstliche Säfte angewiesen sind, wenn sie nicht in der Lage sind, ihre Vorräte nach dem Bedarf derartig zu regulieren, daß die Limonaden nicht älter als einige Tage in den Verkehr kommen.

Um die Einführung der **alkoholfreien Moste** hat sich besonders H. MÜLLER-THURGAU an der deutsch-schweizerischen Versuchsstation für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil verdient gemacht. Die Herstellung beruht auf vollkommener

Sterilisation der unvergorenen Preßsäfte und nachheriger aseptischer Behandlung der Getränke. Die Säfte werden, wie sie von der Kelter kommen, nach Regulierung des Zucker- und Säuregehaltes und vielfach unter Zusatz einer mit Wasser bereiteten „Nachpresse“ in geeignete Gefäße gefüllt, ohne jeden Zusatz antiseptischer Mittel bei 60–65° sterilisiert, dann filtriert, in die zum Versand kommenden Flaschen gefüllt und unter keimdichtem Verschuß nochmals auf 60° erhitzt. Der aus der Flasche hervorragende Teil des Korks wird dann abgeschnitten und die Schnittfläche in geschmolzenes Paraffin getaucht. Auch Flaschen mit Patentverschluß sind verwendbar. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Herstellung haltbarer, ungegorener alkoholfreier Säfte aus Weintrauben wie aus Äpfeln, Birnen, Kirschen und Beerenobst. Es besitzt gegenüber den Gärungsverfahren den Vorteil, daß der natürliche Fruchtgeschmack dabei durchaus erhalten bleibt, während er durch Gärung stark verändert wird.

Der alkoholfreie Traubensaft läßt sich durch Imprägnieren mit Kohlensäure zu einem champagnerähnlichen Getränk verarbeiten, welches aber nicht ganz mit Recht mit Namen wie „alkoholfreier Champagner“ bezeichnet wird, da wir unter Champagner ein ausgegorenes Getränk verstehen. Unter den aus natürlichen Fruchtsäften bereiteten alkoholfreien Getränken nehmen die „Frada“-Präparate einen hervorragenden Platz ein; von besonderem Wohlgeschmack ist die Johannisbeerfrada.

Zur Herstellung alkoholfreier Fruchtgetränke im Kleinbetrieb zerstampft man nach G. SCHNEIDER die Beeren oder zerkleinert sie auf der Beerenmühle, preßt sie ab und filtriert den Saft. Drängt die Zeit oder ist längeres Warten nicht möglich, weil die Maische leicht in Gärung geraten könnte, so gibt man etwas Wasser dazu und bringt sie kurz zum einmaligen Aufkochen, um sie sofort heiß zu filtrieren. Der erhaltene Saft wird bis zu 10% mit Zuckersirup versüßt und in Fläschchen gefüllt, die man bei 60° sterilisiert. Es dürfen nur völlig reife, von Stielen befreite Früchte zur Verwendung kommen. Bei Steinobst werden die Kerne mit vermahlen. Wo das Filtrieren der Maische zu lange dauert, wird diese abgepreßt und der gewonnene Saft erst auf Spitzbeutel, dann auf Filter gebracht. — Eine andere Methode zur Gewinnung alkoholfreier Säfte aus Weintrauben und anderen Früchten besteht endlich darin, daß man die Früchte der Gärung unterwirft und den entstandenen Alkohol abdestilliert. Derartige Getränke scheinen indessen eine weite Verbreitung nicht gefunden zu haben.

Eine große Rolle spielt in der Industrie der alkoholfreien Getränke der natürliche Apfelsaft. Man stellt ihn nach *Ph. Z.* 55, 917 [1910] zweckmäßig auf folgende Weise dar: der abgepreßte Saft wird auf die Hälfte eingedampft, dann über Filtrierpapier und Talkum filtriert, bis zum dünnen Extrakt eingedampft, auf Flaschen von 0,5–1 kg Inhalt gefüllt und sterilisiert. Es empfiehlt sich, einen geringen Zusatz von Citronensäure zu machen, besonders wenn der Saft sehr süß ist. Soll er sich mit Wasser klar mischen, so müssen nach dem Eindampfen auf die Hälfte die Pektinstoffe durch Gelatine entfernt werden. Die hierzu nötige Gelatinemenge ist durch Versuche festzustellen. Ein Überschuß ist zu vermeiden (Probe mit frisch bereiteter Tanninlösung zum Filtrat; es darf höchstens eine ganz geringe Trübung entstehen). — Vielfach wird zur Herstellung alkoholfreier Getränke aus Äpfeln auch amerikanisches Dörrobst verwendet, in welchem Falle oft Zucker und Säure zugesetzt werden. Daß wässrige Auszüge ausgetrockneter Äpfelschnitzel noch Anspruch auf den Namen „Apfelsaft“ erheben können, erscheint zweifelhaft. Alkoholfreie Getränke aus frischen, bzw. getrockneten Äpfeln sind: Agano, Pomril, Apfelnektar, Frutil, Apfelin, Apfelblümchen, alkoholfreier Gravensteiner, Donaths Naturmots

aus Äpfeln und viele andere. Aus Weinbeeren werden hergestellt: Wormser Weinmost, alkoholfreier Burgunder, Amplosia u. a. m.

Von Analysen alkoholfreier Weine seien folgende nach NIEDERSTADT wiedergegeben.

	Wormser Weinmost	Pomril
Spez. Gew. bei 15° . . . . .	1,0733	1,0591
Extrakt . . . . .	18,91 g	15,17 g
Säure (als Weinsäure berechnet) . . . . .	0,92 "	0,97 "
Invertzucker . . . . .	16,01 "	13,18 "
Eiweißsubstanz . . . . .	0,604 "	0,420 "
Mineralbestandteile . . . . .	0,340 "	0,322 "
Phosphorsäure . . . . .	0,0295 "	0,0317 "

Die Analysen zweier Typen von Apfelgetränken sind folgende:

Pomril: Extrakt 8,92 g, Zucker (natürlich) 5,95 g, zuckerfreies Extrakt 3,06, Säure (als Apfelsäure berechnet) 0,442, stickstoffhaltige Substanz 0,056, mineralische Bestandteile 0,298, Kohlensäure 0,398 g.

Apfelnektar: Extrakt in 1120–140 g, Gesamtzucker 100–120 g (darunter 27–30 g Rohrzucker und 70–90 g Traubenzucker), Pflanzeneiweiß 24–32 g, Säure (Apfelsäure) 6–8 g, Phosphorsäure 0,18 g, Schwefelsäure 0,08 g, Kali 1,73 g, Kalk 1,14 g, Magnesia 0,125 g, Kieselsäure 0,036 g, Eisenoxyd 0,040 g.

Mit Hilfe von Paraguaytee (*Mate*, *Ilex paraguariensis*) werden alkoholfreie Getränke wie Hactormin, Vermeth und Sekt-Bronte hergestellt. Vermeth ist nach *Ph. Zentralh.* „reich an Stoffen, die den Wert der *Mate* bedingen (Coffein, Kaffeegerbsäure und Pflanzeneiweiß) und enthält etwas citronensaures Natrium und Natriumbicarbonat“. Sekt-Bronte schmeckt, wie Verfasser dieser Zeilen fand, angenehm nach Apfelsaft.

Der natürliche Citronensaft eignet sich zur Herstellung alkoholfreier Getränke weniger gut als der aus Citronensäure und Citronen hergestellte. Naturreiner Citronensaft (*Succus Citri*) wird nach *Ph. Z.* 49, 697 [1904] durch geeignete Pressung völlig ausgereifter Früchte dargestellt. Dieser Saft wird dann in Deutschland mit Hilfe besonderen Verfahrens von den Schleimteilchen und allen anderen, die Gärung befördernden Stoffen befreit, wiederholt einem umständlichen Klärungsprozeß unterworfen und ohne Anwendung unerlaubter Zusätze konserviert. — Neuerdings kommt auch Citronenmost in den Handel, natürlich in sterilisiertem Zustande.

**Alkoholfreie Getränke aus Malz.** Zur Herstellung alkoholfreien Bieres, besser gesagt: kohlensauren Malzextrakts, versetzt man eine Lösung von Malzextrakt mit etwas Hopfenextrakt, imprägniert die Flüssigkeit mit Kohlensäure, füllt sie auf Flaschen und pasteurisiert. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man auf gewöhnliche Art dargestelltes Bier in der Weise vom Alkohol befreit, daß man die aromatischen Bestandteile, welche weniger flüchtig sind als Alkohol, wieder in die Blase zurücklaufen läßt, so daß diese Bestandteile also dem Präparat, welches später mit Kohlensäure imprägniert wird, erhalten bleiben. Außerdem existieren noch mehrere patentierte Verfahren, deren eines auf Klärung der Würze durch Zentrifugieren und Zerstäuben mit Kohlensäure beruht. — Ohnegor ist ein kohlensaurer, zuckerhaltiger Malzauszug. Das als „alkoholfreies Bier“ oder „flüssiges Brot“ bezeichnete Getränk „Methon“ ist nach MECKE eine parfümierte, mit Schaumessenz versetzte Zuckercouleur oder eine mit Kohlensäure versetzte Invertzuckerlösung. Weitere, als Bierersatz angekündigte Getränke sind Pamako dunkles, Ginger Ale, eine mit Hilfe von Honig, Citronensäure und Zucker hergestellte Brauselimonade, Goldblondchen und Champagnerweiße, ebenfalls malzfreie Brauselimonaden.

**Kohlensäure, alkoholfreie Getränke aus Milch** werden hergestellt, indem man Magermilch aufkocht, mit Kandiszucker und Essenzen aus Früchten sowie mit Kochsalz und Natriumbicarbonat versetzt, in Mineralwasserapparaten mit Kohlensäure imprägniert, auf Flaschen mit Patentverschluß füllt und in einem Apparat sterilisiert,

in welchem auf die Flaschen von außen derselbe Druck ausgeübt wird wie von innen entsteht, um so einem Platzen der Flaschen vorzubeugen. Die so hergestellte Champagnermilch bildet ein wertvolles diätetisches Getränk. (Das mit Hilfe eines Gärungsprozesses hergestellte Milchpräparat Kefir enthält bis 8% Alkohol.) Neuerdings wird auch Molkenlimonade hergestellt, die eine angenehm säuerlich schmeckende, wenig Kohlensäure enthaltende Flüssigkeit darstellt. Unter dem Namen Nalkol wird eine Limonade aus Milchsäure mit Fruchtaroma empfohlen.

**Brauselimonaden.** Die Industrie der Brauselimonaden hat sich im letzten Jahrzehnte zu einer sehr bedeutenden ausgestaltet. Während man in der ersten Zeit der Brauselimonadenfabrikation noch vielfach die natürlichen Fruchtsäfte als Grundlage bevorzugte, ist man später der mangelhaften Haltbarkeit dieser Säfte in kohlensaurem Wasser wegen wieder mehr und mehr davon abgekommen, so daß von den natürlichen Bestandteilen der Brauselimonaden nur noch die aus Früchten hergestellten Essenzen, bzw. von Terpenen befreiten ätherischen Öle als Träger der Fruchtaromata übrig geblieben sind. Vielfach wird aber auch auf diese Essenzen, bzw. Öle, verzichtet, so daß sich die Brauselimonaden jetzt meist als zucker- und säurehaltige, mit natürlichen oder künstlichen aromatischen Stoffen, Farbstoff und vielfach auch mit Schaumerzeugungsmitteln zubereitete Getränke darstellen. Als Ersatz des Rohrzuckers dient vielfach Stärkezucker, als Säure wird Citronensäure und Weinsäure verwendet; unter den synthetischen aromatisierenden Stoffen ragen Aldehyd, Essigsäuremethyl-, -äthyl-, -amylester, Buttersäuremethylester, Benzoessäuremethylester u. a. hervor.

Die Zuckerlösung bildet den sog. „Grundsirup“. Von Farbstoffen werden vorzugsweise die in der Nahrungsmittelindustrie gestatteten Azofarbstoffe verwendet. Nach LOHMANN besteht ein Brauselimonadensirup aus ungefähr 10 kg Grundsirup, 50 – 100 ccm Fruchtesenz, 15 – 50 ccm Farblösung, 100 – 200 ccm Säurelösung und 10 ccm Schaumerzeugungsmittel. Die Vorschriften zur Herstellung der Limonaden sind je nach dem gewünschten Geschmack sehr verschieden. Von den Essenzfabriken werden für jede Art Brauselimonade die Vorschriften mitgeliefert, auch ist von diesen Fabriken meist der fertige Sirup zu beziehen. Auf eine Flasche von  $\frac{2}{3}$  l kommen in der Regel 40 g Sirup, der mit Hilfe einer Saftpumpe in die Flasche gepumpt wird, worauf man diese mit Wasser füllt, das bei 2–3 Atm. mit Kohlensäure gesättigt ist.

Vielfach hat sich der Gebrauch herausgebildet, unter geschütztem Namen eingeführte Brauselimonaden in der Weise zu verbreiten, daß die Fabrik gleichzeitig mit dem Sirup eine entsprechende Anzahl Flaschenetiketten für die fertige Limonade mitliefert.

Der diätetische Wert der nicht aus natürlichem Fruchtsaft hergestellten Brauselimonaden ist natürlich ein sehr geringer, infolge des Gehaltes an synthetischen Estern oft sogar ein recht problematischer, indessen füllen auch diese Getränke in der Bewegung gegen den Alkoholgenuß eine wichtige Lücke aus und sind daher in volkswirtschaftlicher Beziehung zu großer Bedeutung gelangt. Unter allen Umständen muß von ihnen absolute Reinheit der Bestandteile, völlige Unschädlichkeit und eine einwandfreie Deklaration verlangt werden, so daß über die Beschaffenheit des Getränks falsche Vorstellungen nicht erweckt werden können. Bezeichnungen wie „Himbeerlimonade“ sind nur zulässig für Limonade aus natürlichem Himbeersaft, jede andere Darstellungsart ist auf der Signatur der Flasche genau zu kennzeichnen.

Noch nicht erledigt ist die Frage über die Zulässigkeit von Schaumerzeugungsmitteln. Während Brauselimonaden aus natürlichen Fruchtsäften

solcher Zusätze nicht bedürfen, ist die Erzeugung eines künstlichen Schaumes bei den synthetischen Brauselimonaden häufig erwünscht. Man verwendet zu diesem Zwecke entweder Glycyrrhizin oder Saponin. Das Glycyrrhizin ist seines widerwärtig süßen Geschmacks wegen nicht beliebt, auch besitzt es den Nachteil, daß es durch saure Fruchtsaftlösungen ausgeschieden wird. Von Saponinen wird fast ausschließlich das der Quillajarinde verwendet, welches jetzt in mehr oder minder sapotoxinfreiem, also ungiftigem Zustande geliefert wird. Während sich viele Behörden (auch das Kaiserliche Gesundheitsamt) der Zulässigkeit von Saponin gegenüber im allgemeinen ablehnend verhalten, wird von manchen medizinischen Sachverständigen ein Gehalt der Brauselimonaden an minimalen Mengen Saponin, wie solche zur Schaumerzeugung nötig sind, für unbedenklich erklärt, allerdings unter der Voraussetzung, daß ausschließlich ungiftiges Saponin verwendet wird. Als solches wird von KOBERT das neutrale Guajacirindensaponin bezeichnet. Saponinhaltige Schaummittel kommen unter Namen wie Spumalin u. s. w. in den Handel.

Die Brauselimonaden werden meist mit Phantasienamen wie Alfrutta, Goldmädels, Herzlabe, Spreenixe, Komoll, Ostseegold, Blitzmädels, Perle der Zukunft, Clariß, Medinaperle, Bilzbrause u. s. w. bezeichnet. Viele dieser Namen sind geschützt, andere nicht. Manche Brauselimonaden werden als „aus Naturprodukten hergestellt“ empfohlen, aber ohne Angabe welcher Naturprodukte. Da Weinsäure, Citronensäure, Fruchtessenzen, Zucker und Kohlensäure in letzter Linie ebenfalls Naturprodukte sind, so sind derartige Bezeichnungen als sophistische zu verwerfen. Wegen der enormen Anzahl verschiedener Brauselimonaden im Handel kann auf einzelne nicht eingegangen werden.

**Statistisches.** Der Umsatz an alkoholfreien Getränken in Deutschland betrug nach der *Brennereizeitung* vom 5. April 1908 09: 28 Millionen Literflaschen und 400 Millionen Halbliterflaschen, die in etwa 6000 Betrieben hergestellt wurden. Seitdem soll sich die Anzahl der Betriebe und damit die Produktion ungefähr verdoppelt haben.

**Literatur:** A. BEYTHIEN, Über alkoholfreie Getränke. Abhandl. d. naturwissensch. Ges. 1818 in Dresden, 1906, Heft II. — H. MÜLLER-THURGAU, Die Herstellung unvergorener und alkoholfreier Obst- und Traubenweine. Frauenfeld 1898, J. Huber. — E. LUHMANN, Die Mineralwasserfabrikation. Halle 1904, L. Hofstetter. — G. HELL, Die pharmazeutische Nebenindustrie, Berlin 1910, Urban & Schwarzenberg. — EVERS, Der praktische Mineralwasserfabrikant. Düsseldorf 1905. — M. WENDER, Prakt. Anleitung zur Fabrikation kohlenensäurehaltiger Erfrischungs- und Luxusgetränke. Berlin 1898, M. Brandt. — NIEDERSTADT, Analysen alkoholfreier Getränke. *Ph. Ztg.* 1903, Nr. 88, 895. — G. SCHNEIDER, Darstellung alkoholfreier Getränke im Nebenbetrieb. *Ph. Ztg.* 1904, Nr. 75, 792. — OTTO & TOLMACZ, Zusammensetzung alkoholfreier Getränke. *Z. Unters. N. G.* 1905, Nr. 5. — O. MEZGER, Alkoholfreie Getränke. *Z. Unters. N. G.* 1908, Nr. 1. — E. LUHMANN, Fabrikation alkoholfreier Getränke. *Siedler*. M. Jaenecke, Leipzig 1913.

**Alkylamine.** Die aliphatischen Amine wurden 1848 von WURTZ entdeckt (A. 71, 330 [1849]; 76, 317 [1850]). A. W. HOFMANN hat ihre wichtigsten Bildungsweisen, welche die Kenntnis des sekundären, tertiären und quaternären Basen erschloß, kennen gelehrt (A. 73, 91 [1850]; 74, 159 [1850]; 78, 253 [1851]; 79, 16 [1851]).

Technische Bedeutung haben nur *Methyl-* und *Äthylamin*, *Dimethyl-* und *Diäthylamin*. Durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf Ammoniak erhält man ein Gemisch von Aminen. Reine primäre Amine entstehen aus Alkyl-naphthylaminen durch Erhitzen mit Natronlauge; reine sekundäre Basen aus Nitrosodialkylanilinen bei der gleichen Behandlung.

Methyl- und Äthylamine werden in manchen Fabriken (z. B. bei C. A. F. KAHLBAUM, Berlin) ausschließlich aus Alkylhaloiden und Ammoniak gewonnen. Die Trennung der Chlorhydrate vom Salmiak geschieht durch Umkrystallisieren aus Alkohol, nachdem man die Hauptmenge des anorganischen Salzes von den mit wenig Wasser gelösten organischen Salzen abgesaugt hat. Das sekundäre Amin wird mittels seiner Nitrosoverbindung isoliert und mit konz. Salzsäure in die Base

zurückverwandelt. Das Verfahren ist sehr vorteilhaft, wenn man große Mengen Basen zur Verfügung hat.

Die Darstellung der Äthylamine wird in Autoklaven von ca. 150 l Inhalt vorgenommen, die im Wasserbade erwärmt werden (A. WOLFRUM, *Chemisches Praktikum*. 1903, II, 133, 253, 514).

150 T. Alkohol werden unter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Die Lösung wird eingefüllt, mit 50 T. Äthylchlorid und noch so viel flüssigem Ammoniak versetzt, daß dessen Gesamtmenge 90 T. beträgt. Man erwärmt auf 55°. Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, steigert man die Temperatur des Wasserbades langsam zum Sieden, das man 4–5 Stunden unterhält. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Ammoniak abgelassen, um für eine folgende Äthylierung Verwendung zu finden. Der Autoklaveninhalt wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisiert. Die Salze werden, ev. nach genügendem Eindampfen, abgesaugt, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Die filtrierte Lösung wird eingedampft. Aus dem Rückstand werden die organischen Basen durch Alkali freigemacht und durch Kolonnenapparate, deren Kolonne 3–4 m hoch ist, getrennt; Äthylamin wird als 15–20%ige Lösung aufbewahrt. Diäthylamin ist das Hauptprodukt der Reaktion.

A. BAEYER und H. CARO (*B.* 1, 963 [1874]) haben zuerst die Zersetzung der p-Nitrosodialkylaniline durch Natronlauge beobachtet, die jetzt allgemein zur Herstellung von Dimethyl- und Diäthylamin dient (cf. ferner A. KOPP, *B.* 8, 622 [1875]; J. F. NORRIS und E. H. LANOS, *Am.* 20, 54 [1898]; J. F. NORRIS und A. F. KIMBERLY, *Am.* 20, 61 [1898]; N. MENTSCHUTKIN, *J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 243; *Ch. Ztrbl.* 1898, II, 478 [1898]).

Eine Lösung von 90 T. Ätznatron in 2000 T. Wasser wird in einem sehr geräumigen Gefäß zum Kochen gebracht. Man läßt eine Paste von 100 T. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in dem Maße, wie die Zersetzung erfolgt, zufließen und fängt die überdestillierende Base in Salzsäure auf. Man erhitzt so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit rotgelb geworden ist. Die Operation ist in jedem Maßstabe ausführbar. Die Ausbeute an Dimethylaminchlorhydrat ist fast quantitativ. Als Nebenprodukt ist p-Nitrosophenol entstanden, das auf p-Aminophenol verarbeitet wird.

Völlig analog verläuft die Gewinnung von Diäthylamin. Man läßt eine aus 50 T. Diäthylanilin in bekannter Weise erhaltene Lösung von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin in eine kochende Lösung von 85 T. Natron in 2000 T. Wasser einlaufen und verfährt weiter wie oben.

Behandelt man Toluolsulfonamid mit Alkylierungsmitteln bei Gegenwart von Natronlauge, so entstehen Dialkyltoluolsulfonamide. Durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure werden sie in Toluolsulfonchlorid, das wieder zum Acylieren von Ammoniak benutzt wird, und Dialkylaminsulfosäure  $(Alk)_2N-SO_3H$  übergeführt. Aus letzterer Verbindung wird die sekundäre Base durch Kochen mit Alkalilauge frei gemacht (W. MARCKWALD und v. DROSTE-HULSHOFF, *D. R. P.* 105870).

Außer nach diesen allgemeinen Verfahren kann man Methylamin auch mittels einer eigenartigen Reaktion sehr vorteilhaft darstellen, die J. PLÖCHL (*B.* 21, 2117 [1888]) entdeckt hat. Läßt man Formaldehyd auf Salmiak einwirken, so werden seine Wasserstoffatome sukzessive durch Methylgruppen ersetzt, indem Kohlensäure frei wird:  $2NH_3 + 3CH_2O = 2CH_3-NH_2 + CO_2 + H_2O$  etc. (A. BROCHET und R. CAMBIER, *C. r.* 120, 357 [1895]; *F. P.* 242865 [1894]; *Bl.* [3] 13, 533 [1895]).

10 kg Formaldehyd (40%) und 5 kg Salmiak werden langsam auf 40° erwärmt. Sobald eine lebhafte Reaktion eintritt, stellt man die Wärmequelle ab. Es destilliert reichlich Methylal über. Man erhitzt etwa 8 Stunden, steigert dann die Temperatur langsam auf 95° und erhält hierbei 10 bis 20 Stunden. Dann dampft man auf 7 l ein und saugt den Salmiak ab. Das Filtrat liefert bei weiterer Konzentration 7,3 kg rohes Methylaminchlorhydrat. Die Mutterlaugen werden zweckmäßig auf Trimethylamin verarbeitet.

Trimethylamin (W. ESCHWEILER, *B.* 38, 880 [1905]; A. KOEPPEN, *B.* 38, 882 [1905]). 50 T. Salmiak werden mit 440 T. Formalin im Autoklaven auf 110° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach einiger Zeit tritt eine sehr heftige Reaktion ein, während deren der Druck von 4–5 auf 35–40 Atm. steigt. Sobald er konstant geworden ist, hört man mit dem Heizen auf, läßt nach völligem Abkühlen die Kohlensäure entweichen, dampft den Autoklaveninhalt mit Salzsäure ein und gewinnt aus dem Rückstand das Trimethylamin durch Erhitzen mit Ätznatron.

Über die Herstellung von Methylamin aus Cyanverbindungen, durch Reduktion in saurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalen Metallen der Platingruppe als Katalysatoren mit molekularem Wasserstoff vgl. *D. R. P.* 264528 *Riedel*.

Methylamin:  $K_p = 6,7^\circ$ ,  $D_{-11} 0,699$ . 1 Vol. Wasser löst bei  $12,5^\circ$  1150 Vol. Gas auf, bei  $25^\circ$  959 Vol. Chlorhydrat: *Schmelztp.* 225–226°;  $K_p_{15}$  225–230°.

Dimethylamin:  $Kp$   $7^{\circ}$ ,  $D^{20}$  0,686.

Trimethylamin:  $Kp$   $3,5^{\circ}$ ,  $D^{-5}$  0,662.

Äthylamin: *Schmelzp.*  $-83,8^{\circ}$ ,  $Kp$   $19^{\circ}$ ,  $D^{-2}$  0,708.

Diäthylamin: *Schmelzp.*  $-40^{\circ}$ ,  $Kp$   $56^{\circ}$ ,  $D^{15}$  0,711.

Zum Unterschied von Ammoniak lösen Methyl- und Äthylamin Aluminiumhydroxyd auf. Die Alkylamine dienen zur Herstellung von Farbstoffen und ihren Ausgangsmaterialien sowie von Heilmitteln.

G. Cohn.

**Alkylieren.** Unter einem Alkyl versteht man den einwertigen Rest, das Radikal, eines Grenzkohlenwasserstoffes. Die von „Alkohol“ abgeleitete Bezeichnung wurde von J. WISLICENUS eingeführt. Ist auch die Zahl der möglichen Alkyle beliebig groß, so kommen für technische Zwecke doch nur Methyl, Äthyl und Benzyl in Betracht. Unter Alkylieren versteht man die Einführung eines Alkyls in eine andere organische, selten anorganische Verbindung. Dies kann in zweifacher Weise vor sich gehen, erstens, indem man ein Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt, zweitens, indem man ein Alkylhaloid oder einen Alkylester an eine organische Substanz anlagert. Der erste Fall findet z. B. statt, wenn man die Wasserstoffatome des Ammoniaks sukzessive gegen Alkyle austauscht, der letztere, wenn man das hierbei entstandene Trialkylamin mit Alkylhaloiden vereinigt, wobei der dreiwertige Stickstoff in fünfwertigen übergeht.

Alkyle können in Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen eintreten. Aus Alkoholen entstehen Äther, aus Phenolen Phenoläther, aus Carbon- und Sulfosäuren Ester (s. Ester). Die Stickstoffverbindung braucht nicht basischer Natur zu sein. Auch Körper mit einer „sauren“ Imidgruppe, wie beispielsweise Toluolsulfonanilid, können der Alkylierung unterworfen werden. Die Anlagerung von Alkylen an tertiäre Basen findet häufige Anwendung. Weniger oft kommt die Alkylierung von Kohlenstoffverbindungen vor. Als Beispiel hierfür gelte die Darstellung des Diäthylmalonäthers aus Malonäther.

Als **Alkylierungsmittel** dienen in erster Linie Alkohole (Methyl- und Äthylalkohol), dann Halogenalkyle, wie Methyl- und Äthylchlorid, seltener -bromid und -jodid, alkylschwefelsaure Salze, Schwefelsäurealkylester, Arylsulfosäurealkylester, in denen das Alkyl stets eine Methyl- oder Äthylgruppe ist. Der Formaldehyd ist ein wiederholt angewandtes, nicht unwichtiges Mittel zur Einführung von Methyl. Ganz selten werden Diazomethan und quaternäre Ammoniumbasen zur Alkylierung gebraucht.

Alkohole finden die ausgedehnteste Anwendung zur Darstellung von Äthern, namentlich des gewöhnlichen Äthers, und von Alkylanilinen. Zur Herstellung von Phenoläthern eignen sie sich im allgemeinen nicht. Nur die Naphthole können mit Hilfe von Alkoholen bei Gegenwart von Mineralsäure leicht ätherifiziert werden.

Alkylhaloide dienen zur Gewinnung einfacher und gemischter Äther, zur Alkylierung von Phenolen und Aminen. In letzterem Falle gewinnt man oft ein Gemisch von Basen. Methylchlorid hat früher in der Fabrikation methylierter basischer Farbstoffe eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Zur Äthylierung von Azofarbstoffen, welche einen Phenolrest enthalten, braucht man jetzt überwiegend Äthylchlorid, zur Benzylierung ausschließlich Benzylchlorid. Die Verwendung der teuren Alkyljodide ist unbedeutend.

Alkylschwefelsaure Salze finden zur Methylierung und Äthylierung von Phenolen Verwendung, zur Darstellung von Mercaptan etc. Sie sind ein sehr billiges Ausgangsmaterial.

Der Gebrauch von Dialkylsulfaten, in erster Linie von Dimethylsulfat, wächst von Tag zu Tag. Dieses dient in gleicher Weise zur Herstellung von Phenoläthern, wie von alkylierten aliphatischen und aromatischen Basen. Für manche Zwecke kann es durch kein anderes Methylierungsmittel ersetzt werden.

Von Arylschwefelsäureestern ist der p-Toluolsulfosäureester leicht zugänglich. Er eignet sich besser als Diäthylsulfat zur Einführung von Äthylgruppen in Amine.

Mit Formaldehyd stellt man zweckmäßig methylierte Basen der Fettreihe, besonders Methyamin und Trimethylamin her.

### *Darstellung der Alkylierungsmittel:*

Alkohole, s. Äthylalkohol und Methylalkohol.

Methylchlorid wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol unter Druck erzeugt. Die dem Autoklaven entströmenden Dämpfe werden durch Waschen mit Wasser und konz. Schwefelsäure von Alkohol und Feuchtigkeit befreit und durch ihren eigenen Druck bei äußerer Kühlung verflüssigt. Einen Apparat zur kontinuierlichen Gewinnung der Verbindung beschreibt M. E. DOUANE, *A.P.* 777406;  $Kp_{760} - 24,09^\circ$   $D^0$  9,952.

Äthylchlorid s. d.

Benzylchlorid s. Toluol

Äthylbromid s. d.

Methyljodid, von J. DUMAS und E. PELIGOT 1835 entdeckt, entsteht durch Einwirkung von Jod und gelbem oder besser rotem Phosphor auf Methylalkohol (WL. IPATIEW, *J.pr. Ch.* [2] 53, 275 [1896]. Ausbeute 94–95 % d. Th. *Schmelzp.*  $-64,4^\circ$ ;  $Kp_{758,5} 43^\circ$ ;  $D^{18} 2,293$ .

Äthyljodid. Auf 1000 T. Jod wendet man 700 T. Alkohol und 50 T. gelben Phosphor an. Die Ausbeute (96–98 % d. Th.) ist etwas größer als die des niederen Homologen, weil letzteres flüchtiger ist. Die Darstellung mit rotem Phosphor, von dem man 300 T. auf 1,8 kg Alkohol und 3 kg Jod gebraucht, beansprucht längere Zeit und muß schließlich durch Kochen unterstützt werden. Ausbeute 3,4 kg. Cf. J. WALKER, *Soc.* 61, 717 [1892] *Schmelzp.*  $-108,5^\circ$ ;  $Kp_{759,1} 72,3^\circ$ ;  $D^{14} 1,944$ .

Darstellung von Alkyljodiden aus Bromiden: Knoll, *D.R.P.* 230172.

Alkylschwefelsäuren erhält man durch Behandlung von Alkoholen mit konz. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Die erstgenannte Reaktion ist niemals vollständig, weil sie unkehrbar ist. Mischt man absoluten Alkohol und reines Schwefelsäuremonohydrat in molekularen Mengen, so entstehen 57 % Äthylschwefelsäure. Diese wird technisch in einem säurebeständigen emaillierten Kessel hergestellt (F. KRÜGER, *Z. f. chem. App.* 1, 553, 601 [1906]). Er steht in einem Holzbottich, welcher als Kühlgefäß dient und an die Wasserleitung angeschlossen ist. Der Kessel trägt eine Einlauf- und Ausdrückvorrichtung und hat ein Handloch. Man beschickt ihn mit 100 kg konz. Schwefelsäure (96 %) und läßt unter Rühren den 95 % igen Alkohol so langsam aufheizen, daß keine übermäßige Erhitzung stattfindet. Nach Verlauf von 24 Stunden läßt man die Mischung in eine kalte Aufschlammung von genügend viel gelöschtem Kalk, der stets im Überschuß vorhanden sein muß, einlaufen. Dann preßt man den Gips ab, versetzt das Filtrat mit Soda, hebt die klare Flüssigkeit ab und dampft sie im Vakuum ein.

Um den teuren Alkohol besser auszunutzen, ist es nötig, das bei der Reaktion entstehende Wasser zu binden. Das gelingt in zweckmäßigster Weise durch Schwefel-

säureanhydrid, mit dem man die in wenig konz. Schwefelsäure gelösten Alkohole in der Kälte behandelt (*Merck, D.R.P. 77278*).

Da die Darstellung der Dialkylsulfate reine Alkylschwefelsäuren als Ausgangsmaterial braucht, so wird man sich jetzt der dort beschriebenen Verfahren, die sehr gut ausgearbeitet sind, bedienen.

Äthylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen s. P. FRIEZE, *D.R.P. 89598*.

Dimethylsulfat,  $(CH_3)_2SO_4$ , von J. DUMAS und E. PELIGOT entdeckt, wird von *Monnet* seit 1895 technisch hergestellt. Auf seine ausgedehnte Anwendbarkeit wiesen F. ULLMANN und P. WENNER mehrfach hin (*B. 33*, 2477 [1900]; cf. auch *A. 327*, 104 [1903]; H. DECKER, *B. 38*, 1147 [1905]; C. GRAEBL, *A. 340*, 205 [1905]; *Agfa, D.R.P. 113239*; E. GRANDMOUGIN *Ch. Ztg.* **37**, 812 [1913]). Zur Darstellung wird Methylschwefelsäure im Vakuum destilliert. Diese muß, wenn man gute Ausbeuten erzielen will, frei von Wasser und Salzsäure sowie von jeder andern Verunreinigung sein. Auch ein Überschuß von Schwefelsäure setzt die Ausbeute herab. Man destilliert die berechnete Menge Schwefelsäureanhydrid (25 kg) in wasserfreien Methylalkohol (10 kg) hinein. Die Temperatur muß unter 0°, am besten zwischen -5° bis -10° gehalten werden. Direkte Vakuumdestillation liefert fast die theoretische Menge Ester (19 kg; *Merck, D.R.P. 133542*). Oder man läßt Chlorsulfonsäure (100 T.) in Methylalkohol (27 T.) bei -10° bis -15° hineinfließen, sorgt für innige Mischung der Flüssigkeiten und Abschluß von Feuchtigkeit und destilliert hierauf im Vakuum (F. ULLMANN, *A. 327*, 106 [1903]). Die leicht eintretende lokale Überhitzung und ihre Folgen kann man vermeiden, wenn man mit einem Verdünnungsmittel arbeitet. Als solches kommt seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften wegen nur Tetrachlorkohlenstoff in Betracht (SOC. ANON. D. PROD. CHIM. D. FONTAÎNES, LYON-MONPLAISIR, *D.R.P. 193830*).

Man beschickt ein emailliertes, mit Rückflußkühler versehenes Gefäß mit 6,4 kg 99%igem Methylalkohol und 20 kg Tetrachlorkohlenstoff und trägt langsam unter Rühren 24 kg Chlorsulfonsäure ein. Dann destilliert man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab, um es für die nächste Charge zu verwenden, und verfährt wie oben. Die Säure kann durch Schwefelsäureanhydrid ersetzt werden.

*Kp* 187 - 188°; *D*<sup>18</sup> 1,327. Farbloses, in Wasser unlösliches Öl von schwachem, angenehmem Geruch und pfefferminzähnlichem Geschmack. Der Ester übt eine entzündungserregende und ätzende Wirkung auf allen Applikationsstellen aus und greift die Respirationsorgane stark an. Daneben reizt er das Zentralnervensystem und ruft Konvulsionen, Koma und schließlich Lähmungen hervor. Die Schädigung tritt in der Regel erst nach einiger Zeit, dann aber umso stärker auf und hat mehrfach Todesfälle zur Folge gehabt (S. WEBER, *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.* **47**, 113; *Ch. Ztbl.* **1902** I 364; *Agfa, Ch. Ind.* **23**, 549 [1900]). Man muß also das Dimethylsulfat vorsichtig handhaben, sich vor dem Einatmen der Dämpfe hüten und die auf Haut und Kleidung gekommene Substanz sofort mit verdünntem Ammoniak unschädlich machen.

Diäthylsulfat,  $(C_2H_5)_2SO_4$ , ist schwieriger und in schlechterer Ausbeute als das niedrigere Homologe zu gewinnen und deshalb teurer. Es reagiert auch weniger glatt mit Basen und Phenolen. Seine Anwendung ist unbedeutend. Darstellung nach *Merck (D.R.P. 133542)*. Man läßt in 10 kg abs. Alkohol bei -10° bis -20° 17,4 kg Schwefelsäureanhydrid eindestillieren u. s. w. Ausbeute 7-8 kg, d. h. ca. 50% d. Th. *Kp*<sub>15</sub> 96°; *D*<sup>19</sup> 1,184.

Der Körper ist giftig (S. WEBER l. c.; B. RASSOW und A. BECKER, *J. pr. Ch.* **2** 84 329 [1911]).

p-Toluolsulfosäureäthylester,  $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$  (F. KRAFFT und A. ROOS, *B. 26*, 2823 [1893]; **25**, 2259 [1892]). Man läßt p-Toluolsulfochlorid mit 3 T. abs. Alkohol eine Woche stehen, gießt die Lösung in Eiswasser und destilliert den ausgefallenen Ester im luftverdünnten Raum. Mit weniger Zeitaufwand, aber in etwas geringerer Ausbeute erhält man ihn, wenn man 10 T. Chlorid mit 4,6 T. Alkohol 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (F. ULLMANN und P. WENNER, *A. 327*, 120 [1903]). Ausbeute 7 T. Die Verbindung ist nicht ungiftig und erzeugt bösartige Ekzeme. *Schmelzp.* 32–33°; *Kp*<sub>15</sub> 173°; *D*<sup>32</sup> 1,1736.

### 1. Alkylierung von Sauerstoffverbindungen.

Bekanntlich spielt die Schwefelsäure im Ätherprozeß die Rolle einer Kontaktsubstanz, wie AL. WILLIAMSON (*A. 77*, 37 [1851]; *A. 81*, 73 [1852]) durch scharfsinnige Untersuchungen nachgewiesen hat: sie bildet mit Alkohol Äthylschwefelsäure, die mit einer neuen Menge Alkohol in Äther und regenerierte Schwefelsäure zerfällt. Man könnte also mit einer bestimmten Menge Säure beliebige Quanten Alkohol in Äther überführen, wenn sie nicht durch gewisse, in geringem Umfang, aber stetig auftretende Nebenreaktionen allmählich aufgezehrt würde (s. auch Äthyläther). Man erzielt unter Umständen mit sehr wenig Säure beste Ausbeuten z. B. bei der Gewinnung von Amyläther (G. SCHRÖTER und W. SONDAG, *D. R. P.* 200150). In völligem Einklang mit der Erklärung des Ätherprozesses steht die Tatsache, daß man die Schwefelsäure durch aromatische Sulfosäuren ersetzen kann (F. KRAFFT und A. ROOS, *D. R. P.* 69115; F. KRAFFT, *B. 26*, 2829 [1893]). Als Zwischenprodukt ist dann Arylsulfosäureäthylester anzunehmen. Die Ausbeuten sind besser, weil die Arylsulfosäuren gegen die reduzierende Wirkung der Alkohole beständiger sind und leichter das Reaktionswasser abgeben. Doch hat das Verfahren keine technische Bedeutung erlangt.

Das zweite Verfahren zur Darstellung von Äthern besteht in der Umsetzung von Alkylhaloiden mit Natriumalkoholaten oder Alkoholen bei Gegenwart von Kalihydrat. Es findet Anwendung zur Gewinnung von Benzyläthyläther, Amyläther, Santaloläther und Glycerindialkyläther etc. Die Phenole werden entweder mit Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen, Toluolsulfosäureäthylester oder Dimethylsulfat alkyliert. Letzteres reagiert beim Schütteln mit einer wässrig-alkalischen Lösung des Phenols quantitativ. Die Konzentration der Lauge ist ohne großen Einfluß auf die Ausbeute. Doch verläuft die Reaktion mit 30–40% iger Lauge bedeutend schneller als mit 10% iger. Die Temperatur soll 50–60° nicht übersteigen. Schüttelt man z. B. 9,4 T. Phenol mit 50 T. 10% iger Natronlauge und 12 Vol.-T. Dimethylsulfat, so erhält man 10,5 T. Anisol d. h. 96% d. Th. In Lösung bleibt methylschwefelsaures Natrium; dieses kann man gleichfalls der Alkylierung nutzbar machen. Man muß dann nochmals Phenol und Alkali hinzufügen und längere Zeit am Rückflußkühler kochen, um ein weiteres Quantum Anisol zu erhalten (cf. F. ULLMANN und P. WENNER, *B. 33*, 2476 [1901]; F. ULLMANN, *A. 327*, 114 [1903]; C. GRAEBE, *A. 340*, 208 [1905]).

Die Nitrophenole setzen der Alkylierung größeren Widerstand entgegen. Die Ausbeuten sind bei Anwendung wässriger Alkalilauge nicht besonders gut, können aber bei Ausschluß von Wasser bis auf 93% steigen. Man erhitzt z. B. 30 T. o-Nitrophenolnatrium, das man bei 105° getrocknet hat, mit 24 Vol.-T. Dimethylsulfat und Toluol unter Rühren im Ölbad auf 110–120°, bis die Orangefärbung des Salzes verschwunden ist (F. ULLMANN, *A. 321*, 114 [1903]). Da sich das o-Nitrophenolnatrium jedoch beim Trocknen hie und da explosionsartig zersetzt, so ist das

Verfahren für den Großbetrieb nicht geeignet. Man alkyliert daher das o-Nitrophenol besser in alkoholischer Lösung mit Halogenmethyl unter Druck bei Gegenwart von Ätznatron. Zweckmäßiger wird die Verbindung überhaupt durch Umsetzung von o-Chlornitrobenzol mit methylalkoholischer Natronlauge gewonnen. p-Nitrophenetol erhält man in einer Ausbeute von 65–70% d. Th., wenn man 120 T. p-Nitrophenolnatrium mit 800 T. Alkohol, 75 T. Äthylbromid und 25 T. Soda zehn Stunden unter Rückfluß kocht.

Die Überführung des Morphins in seinen Methyläther, das Codein, welches physiologisch wertvoller als das Ausgangsmaterial ist, ist Gegenstand einer ganzen Anzahl von Patenten geworden, in denen so ziemlich alle bekannten Alkylierungsmittel Verwendung fanden. Jetzt stellt man das Heilmittel ausschließlich mit Hilfe quaternärer Ammoniumbasen her (C. H. BOEHRINGER SOHN, *D. R. P.* 247180). Diese gehen bei dem Prozeß in tertiäre Basen über, während der abgespaltene Alkohol die Alkylierung der OH-Gruppe übernimmt.

Naphthole sind reaktionsfähiger als Phenole und lassen sich deshalb mit Alkoholen bei Gegenwart einer Mineralsäure (L. GATTERMANN, *A.* **244**, 72 [1882; O. N. WITT und F. SCHNEIDER, *B.* **34**, 3173 [1901]) leicht veräthern. Man erhitzt z. B. 25 T. Naphthol mit 5 T. Methylalkohol und 10 T. konz. Schwefelsäure 4 Stunden im Ölbad auf 125°, indem man den Druck durch Einschaltung einer kleinen Quecksilbersäule erhöht, oder mit Alkohol auf 140°. Die Ausbeute ist nach GATTERMANN fast quantitativ, läßt aber nach WITT und SCHNEIDER zu wünschen übrig. Die beiden letztgenannten Autoren ziehen deshalb die Alkylierung mit Kaliumäthylsulfat vor. Die Trennung der Äther von unverändertem Ausgangsmaterial gelingt durch Behandlung mit Natronlauge nur unvollkommen.

In den Oxyanthrachinonen ist die Methylierung der Hydroxyle erschwert, wenn sie einer Ketongruppe benachbart sind, so daß man zu völlig methylierten Körpern nur auf Umwegen gelangt, direkt aber nur durch Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln. Man muß nämlich die Alkalisalze der Oxyanthrachinone unter Ausschluß von Wasser, ev. unter Zusatz säurebindender Mittel mit Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfosäureester erhitzen (*M. L. B.*, *D. R. P.* 243649).

Die Methylierung von Oxyaldehyden bietet in mehrfacher Hinsicht Interessantes. Aus Protocatechualdehyd entsteht Vanillin in sehr reiner Form und guter Ausbeute, wenn man ihn mit Dimethylsulfat und Soda statt der sonst üblichen Natronlauge schüttelt. Man muß die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führen (R. SOMMER, *D. R. P.* 122851).

Methylsalicylsäure (C. GRAEBI, *A.* **340**, 209 [1905]) kann sowohl mit methylschwefelsaurem Natrium wie mit Dimethylsulfat gewonnen werden. Am besten ist eine Kombination beider Methoden. Ausbeute 82% der angewendeten Säure. Äthylsalicylsäure wird mittels Äthylchlorids erhalten. Man erwärmt die Substanzen mit verdünnt alkoholischem Natron unter Druck 6 Stunden auf 120° und trennt die äthylierte Säure durch ihr leicht lösliches Kalksalz von der Salicylsäure, deren basisches Kalksalz unlöslich ist. Ausbeute 80–85% d. Th.

Schließlich sei noch ein typisches Beispiel, wie man die technische Alkylierung eines sulfurierten Azofarbstoffes durchführt, angegeben. Ausgangsmaterial ist der aus Tolidin mit  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure R und Phenol entstehende Farbstoff. 65 kg desselben werden mit 250 l Wasser, 12 kg Natronlauge (40° Bé), 5 kg Soda, 250 kg Alkohol und 15 kg Äthylbromid 5–6 Stunden auf 100° erwärmt. Es resultiert Congoorange R (*Agfa*, *D. R. P.* 52328). In ähnlicher Weise gelangt man zum Diaminscharlach B (*Cassella*, *D. R. P.* 54084) und erhält Chrysophenin und

Drüsinggoldgelb aus den entsprechenden hydroxylhaltigen Farbstoffen (*Leonhardt, D. R. P.* 12400). Durch diese Alkylierung wird bekanntlich die Alkali- und Seifenbeständigkeit der Farbstoffe wesentlich erhöht.

Auf die Methylierung der Thiosalicylsäure sei nur hingewiesen (*M. L. B., D. R. P.* 203882), desgleichen auf die Alkylierung des Schwefelwasserstoffes, die zu Mercaptanen und Sulfiden führt (s. Äthylsulfhydrat und Äthylsulfid).

## 2. Alkylierung von Stickstoffverbindungen.

Über die technische Herstellung aliphatischer Amine s. Alkylamine und der Alkylaniline s. Anilin. Das Wenige, was noch über die Alkylierung von Stickstoffverbindungen zu sagen ist, soll an dieser Stelle Platz finden.

In der Fettreihe ist noch die Anlagerung von Halogenalkylen an tertiäre Basen zu erwähnen. Am leichtesten, meist ohne äußere Erwärmung, lagern sich Dimethylsulfat und Methyljodid an, während Alkylbromide zweckmäßig mit der Base gelinde erwärmt werden. Als Lösungsmittel dienen Alkohol, Chloroform und Äther. Aus den Alkylsulfaten entstehen durch Umsetzung mit Alkalibromid die Alkylbromide. Zahlreiche Halogenalkylate von Alkaloiden haben in den letzten Jahren therapeutische Anwendung gefunden. Erwärmt man 100 g feingepulvertes Morphin mit 500 g abs. Alkohol und 40–50 g Methylbromid 8–12 Stunden auf 40–50°, so scheidet sich das schwer lösliche Morphinmethylbromid ab (*Riedel, D. R. P.* 165898). In ganz ähnlicher Weise gewinnt man Codeinmethylbromid, Atropinmethylnitrat u. a. m. Eine ganze Anzahl komplizierter Ammoniumbasen der Fettreihe sind zur Darstellung von Isopren vorgeschlagen, indem man sie nach dem HOFMANNschen Verfahren abbaut.

Die Alkylierung eines aromatischen Amins mittels Alkohols und Schwefelsäure ist ein Gegenstück zum Ätherprozeß. Es findet keine einfache Wasserentziehung statt, sondern Zwischenbildung von Alkylschwefelsäure. Deshalb braucht man weit weniger als die berechnete Menge Säure zur Durchführung des Prozesses.

Leichter als die Sulfate und Chlorhydrate reagieren die Bromhydrate mit den Alkoholen, von denen man etwas mehr als die berechnete Menge anwendet. (*W. STÄDEL, D. R. P.* 21241). Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Alkylierung höherer Homologen des Anilins. Für die des letzteren ist es nicht empfehlenswert.

Nach einem neueren Patent von *Knoll* (250236) gibt Anilin, mit Methylalkohol bei Gegenwart von Jod erhitzt, quantitativ Dimethylanilin; jedoch dürfte das Verfahren technisch kaum ausgeführt werden.

Dimethylsulfat hat den großen Vorzug vor den anderen Alkylierungsmitteln, daß es seines hohen Siedep. wegen in offenen Gefäßen in Reaktion gebracht werden kann, daß es äußerst energisch einwirkt und im allgemeinen gute Ausbeuten liefert. Es wird aber technisch wohl kaum für die Herstellung von einfachen aromatischen primären oder sekundären Basen angewandt.

Dasselbe dürfte für die p-Toluolsulfosäureester gelten, die nach dem *D. R. P.* 112177 (*M. L. B.*) mit aromatischen Aminen unter Bildung der toluolsulfosauren Salze der Alkylamine in Reaktion treten.

Für negativ substituierte Amine dagegen dürften die beiden Verfahren sich eignen.

So gibt m-Nitranilin mit Dimethylsulfat je nach den angewandten Mengen Mono- oder Dimethyl-m nitranilin (*F. ULLMANN, A.* 327, 111 [1903]) in einer Ausbeute von 50–60% d. Th.

Man trägt in 10 T. (1,5 Mol.) auf 140° erwärmtes Dimethylsulfat 7 T. m-Nitranilin langsam ein, indem man die Temperatur von 140–150° beibehält. Nach Beendigung der Reaktion löst man die orangegelbe Masse in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Natriumnitrit m-Nitrosomethylanilin aus.

Bringt man 24 T. Dimethylsulfat und 12 T. Nitranilin bei 150–160° zusammen, so gewinnt man m-Nitrodimethylanilin, das man aus der alkalisch gemachten Mischung mit Wasserdampf übertreibt.

Gleich den aromatischen Aminen kann man auch deren Carbonsäuren nach demselben Verfahren alkylieren. Methylantranilsäure, deren Methylester ein geschätzter Riechstoff ist, wird am einfachsten aus Anthranilsäure mit Dimethylsulfat erhalten (R. WILSTÄTTER und W. KAHN, *B.* **37**, 408 [1904]; J. HOUBEN und W. BRASSERT, *B.* **39**, 3233 [1906]). Man löst 137 T. Säure mit 215 T. 20% iger Natronlauge und 250 T. Wasser, kühlt stark ab und schüttelt einige Zeit mit 130 T. Dimethylsulfat. Methylantranilsäure fällt in einer Ausbeute von 80% aus. Ersetzt man die Lauge durch Soda, so wird die methylierte Säure reiner, die Ausbeute etwas geringer.

Die Alkylierung fertiger basischer Farbstoffe, mit der meist eine Vertiefung der Nuance verbunden ist, wird bei weitem nicht so oft vorgenommen, wie ihre Darstellung aus alkylierten Ausgangsmaterialien. HOFMANN'S Violett, Violett 5R, wird z. B. wie folgt hergestellt:

1 T. Rosanilin, 20 T. Alkohol, 6 T. Äthylchlorid und 4 T. gelöschter Kalk werden (nach WOLFRUM) fünf Stunden im Drehautoklaven auf 90–100° erhitzt, dann wird der Alkohol vollständig abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Kochsalz unter teilweiser Neutralisierung der überschüssigen Säure das Monochlorhydrat des Farbstoffs ausgesalzen.

Benzylviolett (Violett 6B; O. FISCHER und G. KÖRNER, *B.* **16**, 2910 [1883], O. MÜHLHÄUSER, *D.* **270**, 179 [1888]) enthält neben Hexamethylpararosanilin Penta-methylbenzylrosanilin.

In 25 kg 96%igen Alkohol trägt man 30 kg gepulvertes Methylviolett ein und bringt es durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen in Lösung. Dann läßt man auf 60° abkühlen, versetzt mit 18 kg Benzylchlorid und rührt  $\frac{1}{2}$  Stunde um. Hierauf läßt man 24 kg Natronlauge (31° B $\rho$ .) zufließen, erwärmt vier Stunden auf 80°, neutralisiert mit 3 kg Salzsäure (*D* 1,18), filtriert und salzt den Farbstoff aus.

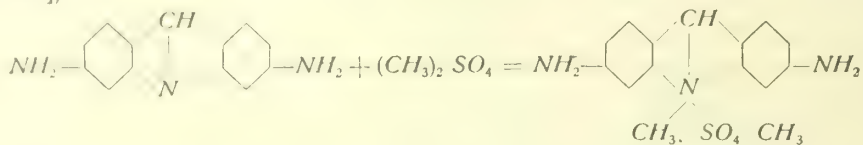
Die Anlagerung von Alkyljodiden und -bromiden an aromatische tertiäre Basen geht meist unter erheblicher Wärmeentwicklung vor sich, so daß man gut tut, die Einwirkung durch Kühlung oder ein Verdünnungsmittel zu mäßigen. Noch energischer reagieren Dimethylsulfat und p-Toluolsulfosäureester. Es ist unbedingt nötig, daß bei diesem Prozeß alle Materialien absolut trocken sind. Andernfalls bildet sich z. B. aus Dimethylsulfat Methylschwefelsäure, die einen Teil der Base bindet und dadurch der Methylierung entzieht. Deshalb ist es angebracht, sie mit einem passenden Lösungsmittel – hierzu ist häufig Nitrobenzol geeignet – aufzukochen, bevor man das Alkylierungsmittel zusetzt.

Unter den Azofarbstoffen, welche aus Ammoniumbasen erzeugt werden, waren die Janusfarben von Wichtigkeit. Als Ausgangsmaterial kommen besonders m-Aminophenyltrimethylammonsalze in Betracht. Man erhält sie, wenn man m-Nitranilin erschöpfender Methylierung unterwirft und dann reduziert, oder indem man Trimethylphenylammon nitiert und reduziert (W. STÄDEL und H. BAUER, *B.* **19**, 1940 [1886]; *M. L. B.*, *D. R. P.* 87997).

Die Verbindungen der Chinolinbasen mit Alkyljodiden haben ein gewisses technisches Interesse, weil sie zur Herstellung der Cyanine gebraucht werden.

Chinolinmethyljodid: Man erwärmt die Bestandteile in Benzollösung. Chinolinäthyljodid. Man erhitzt 41,6 T. Base und 50 T. Alkyljodid zehn Min. lang auf dem Wasserbade (A. MITCHELL und G. BOOK, *B.* **37**, 2009 [1904]). Ausb. ca. 70% d. Th. Ganz ebenso gewinnt man Chinaldinäthyljodid. Diejenigen Chinolinbasen, die mit Dimethylsulfat energisch reagieren, werden in den auf 100° erwärmten Ester, dessen Menge die berechnete etwas übersteigen soll, langsam eingetropft oder eingerührt. Die Temperatur soll 110° nicht übersteigen. Ein Verdünnungsmittel ist bei dieser Arbeitsweise nicht nötig. Bis zur Beendigung der Reaktion muß man 25–30 Min. erhitzen (H. DECKER, *B.* **38**, 1147 [1905]). Die bekanntesten Cyanine sind Äthylrot, Orthochrom T und Pinachrom. Vielen Chinolinen mangelt die Fähigkeit, sich mit Methyljodid zu vereinigen („inerte Basen“, H. DECKER, *B.* **24**, 1984 [1891]; *B.* **38**, 1144 [1905]).

Die Vereinigung von Acridinen mit Dimethylsulfat macht keine Schwierigkeit. Nitrobenzol ist das zweckmäßigste Verdünnungsmittel. Es ist sehr bemerkenswert, daß freie Aminogruppen im Moleküle bei diesem Arbeitsverfahren nicht von dem Ester angegriffen werden, ihr Schutz durch Einführung von Acetylgruppen also nicht erforderlich ist (F. ULLMANN, *A.* **327**, 117 [1993]; derselbe und A. MARIC, *B.* **34**, 4313 [1901]).



Alkylierungen von Verbindungen mit einer sauren Imidgruppe werden selten im Großen vorgenommen. Die Alkylierung des Acetanilids, mit deren Hilfe man zu reinen sekundären aromatischen Basen gelangt, hat nur wissenschaftliches Interesse (P. HEPP, *B.* **10**, 327 [1877]; A. PICIET, *B.* **20**, 3423 [1887]). In einer großen Anzahl von Patenten wird die Methylierung der Harnsäure beschrieben. Methylhaloide, methylschwefelsaures Natrium etc. werden mit der Verbindung bei Gegenwart von Alkalilauge, die in großer Verdünnung angewandt wird, unter Druck auf ca. 100° erwärmt. Bedingung zur Erzielung guter Ausbeuten ist energisches Durchschütteln der reagierenden Stoffe. Die alkylirten Harnsäuren dienen zur Fabrikation von Coffein und anderen Heilmitteln.

Wie von Acylaniliden, so kann man auch von Acylsulfoaniliden ausgehen, wenn man reine sekundäre Basen darstellen will (O. HINSBERG, *B.* **23**, 2963 [1890]). Schüttelt man beispielsweise Anilin mit Natronlauge und Toluolsulfochlorid, so erhält man eine Lösung von p-Toluolsulfoanilid, die man direkt mit Dimethylsulfat weiter behandelt. Es fällt Toluolsulfomethylanilid aus, das man mit mäßig verdünnter Schwefelsäure spaltet (F. ULLMANN, *A.* **327**, 110 [1903]; O. N. WITT und D. ÜRMÉNYI, *B.* **46**, 296 [1913]). Doch wird auch dieses Verfahren praktisch nicht angewandt.

### 3. Alkylierung von Kohlenstoffverbindungen.

Sie unterscheidet sich prinzipiell in nichts von der der Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Es kommen dieselben Alkylierungsmittel und dieselben Verfahren zur Anwendung. Die Operation gelingt besonders leicht, wenn man in eine Methylen-Gruppe, die an negativen Atomkomplexen haftet, Alkyle einführen will. So braucht nur an die Darstellung von Diäthylmalonester erinnert zu werden, mit dessen Hilfe Veronal dargestellt wird. Man behandelt Malonester mit 1 Mol. alkoholischem Natron und 1 Mol. Äthylhaloid und wiederholt den Prozeß nochmals (M. CONRAD, *A.* **204**, 138 [1900]). In ähnlicher Weise gelingt es, Monoäthylbarbitursäure in Diäthylbarbitursäure überzuführen (Gebrüder v. NIESSEN, *D. R. P.* 144432) und Diäthylsulfonmethylnmethan in Sulfonal (*Bayer, D. R. P.* 49073).

Schließlich sei noch die Kernmethylierung aromatischer Basen erwähnt (A. W. HOEMANN und C. A. MARTIUS, *B.* **4**, 743 [1871]). Erhitzt man Anilinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck auf 300–350°, so wandern Methylgruppen in den Benzolkern. Man gelangt zu p- und o-Toluidin, m-Xylidin, Mesidin etc. Technisch wertvoll ist die Gewinnung von Pseudocumidin aus Handelsxyloidin, dessen Gehalt an p-Verbindung der Träger der Reaktion ist. Die Isolierung des Pseudocumidins erfolgt mittels des Nitrates (*Agfa, D. R. P.* 22265).

G. Cohn.

**Allagit** ist die Bezeichnung für ein Filtermaterial, das ähnlich wie die Zeolithe (Permutite, s. d.) zur Enthärtung des Wassers dient. Es besteht vorwiegend aus den

sog. Gesteinsgläsern, die durch mechanische Trennung aus den unter Wasser lagernden Trachyttuffen gewonnen werden (vgl. auch Wasser). Das Produkt wird von der Deutschen Filter-Compagnie, G. m. b. H., Berlin, in den Handel gebracht.

F. Ullmann.

**Allophansäure**, Harnstoffcarbonsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$ , ist in freiem Zustand nicht bekannt, sondern nur in Form ihrer Salze oder Ester; im Augenblick des Freiwerdens zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Harnstoff. Am bekanntesten ist ihr Amid, das Biuret. Neuerdings wurden durch Kombination mit Allophansäure flüssige und schlechtschmeckende Medikamente in feste und geschmacklose Substanzen übergeführt, die sich erst im Darm in ihre Komponenten spalten, so z. B. Ricinusöl (*D. R. P.* 211197) und Sandelöl (*D. R. P.* 204922); vgl. auch Allosan.

Zernik.

**Allosan** (Zimmer), Santalolallophansäureester, wird nach *D. R. P.* 204922 dargestellt durch Einleiten von Cyansäure in eine Benzinlösung von Santalol oder aus Harnstoffchlorid und Santalol. Feine geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmelzpt.  $162^\circ$ , unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Santalolgehalt 72%. Dosis 1 g dreimal täglich an Stelle von Sandelöl (1908). Das Präparat hat sich — wohl seiner schweren Spaltbarkeit im Darm halber — nicht einführen können.

Zernik.

**Allylalkohol**,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , wurde zuerst von AUG. CAHOUS und A. W. HOEMANN dargestellt (*A.* 102, 285 [1857]). Er ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Er ist mit leuchtender Flamme brennbar.  $Kp_{760}$   $98^\circ$ ;  $D_{15}^{20}$  0,8573;  $D_4^{20}$  0,8699. Man gewinnt ihn am zweckmäßigsten durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin. Bei dieser Reaktion entsteht durch Zersetzung der Oxalsäure Ameisensäureglycerinester  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 - \text{O} \cdot \text{COH}$ , der bei genügend hoher Temperatur in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol zerfällt (B. TOLLENS, *A.* 156, 142 [1870]; ders. und A. HENNINGER, *A.* 156, 135 [1870]; G. MÜNDER und B. TOLLENS, *A.* 167, 222 [1873]; cf. A. BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 464 [1891]).

Man erhitzt 4 T. Glycerin mit 1 T. kristallisierter Oxalsäure, der man, wenn sie alkalihaltig ist,  $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\%$  Salmiak zugesetzt hat. Unter Kohlensäureentwicklung geht die Bildung des Formylglycerins vor sich, wobei das Thermometer längere Zeit unter  $130^\circ$  bleibt. Sobald es auf ca.  $195^\circ$  gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und erhitzt sehr langsam weiter. Zwischen  $205 - 210^\circ$  beobachtet man erneute Gasentwicklung, die vom Zerfall des Esters herrührt. Man muß geraume Zeit eine Temperatur von  $220 - 230^\circ$  innehalten. Zuletzt steigert man die Wärme auf  $260^\circ$ . Die Fraktion  $195 - 260^\circ$  wird nochmals destilliert, bis eine Probe des Destillates mit Pottasche kein Öl mehr abscheidet (Temp. im Dampf etwa  $105^\circ$ ). Dann salzt man den gelösten Allylalkohol mit Pottasche aus, trocknet ihn und läßt ihn 24 Stunden lang mit 5–10% Kalihydrat stehen. Schließlich destilliert man ihn, behandelt ihn nochmals mit geglühtem Kaliumcarbonat und entwässert ihn vollends über Baryt. Ausbeute 20 bis 25% der Oxalsäure.

Für viele Zwecke genügt die Verwendung eines unreinen Produktes. Dieses gewinnt man vorteilhaft aus rohem Holzgeist, der bis 0,2% Allylalkohol enthält (M. GRODZKI und G. KRÄMER, *B.* 7, 1492 [1874]). Die Fraktion  $80 - 100^\circ$  besteht zur Hälfte aus ihm.

Allylalkohol dient zur Darstellung wissenschaftlicher Präparate (Allylbromid, Allyljodid etc.), zur Gewinnung von Salicylsäureallylester (*Agfa*, *D. R. P.* 244208) und Zimtsäureallylester.

G. Cohn.

**Almatein** (GEHE & CO., A.-G., Dresden), ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Hämatoxylin, soll die Formel  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5)_2 = \text{CH}_2$  besitzen. Darstellung nach *D. R. P.* 155630 durch Einwirkung von Formaldehyd auf Hämatoxylin oder Blauholzabkochungen. Feines ziegelrotes Pulver ohne Geruch und Geschmack; unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht löslich in Alkohol,

glycem, Alkalien. Empfohlen zuerst von Italien 1905 aus als Jodoformersatz; auch innerlich in Dosen von 0,5–1 g mehrmals täglich als Antidiarrhoicum. *Zernik.*

**Aloe** s. Drogen.

**Alpaka**, s. Neusilber.

*Oberhoffer.*

**Alpakawolle** (Alpaka, Alpako) ist die Haarbekleidung verschiedener Huftiere, die eine Zwischenstellung zwischen dem Schaf und dem Kamel einnehmen und als Schafkamel oder Kamelschaf (*Auchenia*) zu bezeichnen sind. Man unterscheidet verschiedene Formen: den Guanako (*A. Huanaco* H. Sm.), die Vicuna (*A. Vicugna* Desm.), das Lama (*A. Lama* Desm.) und den Pako oder Alpako (*A. Pacos* Ischudi). Letzterer wird in den Kordillern von Peru und Chile in großen Herden gehalten und seine Wolle durch Schur gewonnen. Das Vließ wiegt 3–4 kg, ist aber sehr ungleichmäßig und muß wie das Vließ des Schafes sortiert werden.

Das Alpakahaar ist mitunter weiß und grau, meistens schwarz; es ist leicht gewellt, besitzt große Elastizität, aber geringe Filzfähigkeit und hat seidenartigen Glanz. Die Länge erreicht bei der alljährigen Schur 10–20 cm, die Dicke beträgt 0,02–0,03 mm.

Die Industrie der Alpaka stand schon bei den Inkas auf hoher Stufe; die Alpakawolle wird jetzt noch im Heimatlande zu Geweben, Teppichen, Decken u. s. w. verarbeitet; außerdem wird sie exportiert. Ihre Verarbeitung erfolgt seit 1830 in England, hauptsächlich in der Bradforder Gegend (von Sir Titus Salt eingeführt), erst später auch auf dem Festlande.

Die Spinnerei der Faser geschieht in ähnlicher Weise wie diejenige der Wolle, öfters wird sie mit Kammgarn oder Mohair, auch mit Baumwolle verarbeitet.

Der unter dem Namen Alpaka bekannte Stoff hat Leinwandbindung und besitzt baumwollene Kette mit Alpakaschuß.

Von der Vicuna stammt die Vigognewolle, die feine Gewebe liefert, allerdings aber nur in beschränkter Menge zur Verfügung steht. Das gewöhnlich als Vigogne bezeichnete Garn ist eine Mischung von  $\frac{4}{5}$  Schafwolle mit  $\frac{1}{5}$  Baumwolle.

**Literatur:** E. L. BAKER, *Textile Colorist* 1887, 68 ff.

*E. Grandmougin.*

**Alphanolblau** BR, B, GN, 5RN (*Cassella*), 1908, saure Azofarbstoffe, grünliche bis rötliche Blau für Wolle und Halbwolle, mit essigsaurem Ammoniak gefärbt, licht- und waschecht, ziemlich walkecht, auch für Halbwolle und Vigoureuxdruck.

Alphanolschwarz R, BG, 3BN (*Cassella*), 1908, saure Azofarbstoffe für Wolle, Halbwolle und Seide, mit Essigsäure anzufärben, licht- und walkecht, ähnlich Alphanolblau.

*Ristenpart.*

**Alphol**, Salicylsäure- $\alpha$ -naphtholester,  $C_{10}H_7O \cdot CO \cdot C_6H_4OH$ , durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtholnatrium und Natriumsalicylat mit Phosphoroxychlorid dargestellt, bildet ein weißes, krystallinisches Pulver vom *Schmelzp.* 83°, löslich in organischen Lösungsmitteln; s. Z. als Antineuralgicum und Antisepticum empfohlen; längst veraltet.

*Zernik.*

**Alphylblauschwarz** O, OK (*M. L. B.*), sekundärer Disazofarbstoff aus 1-Naphthylamin-4, 6(7)-disulfosäure,  $\alpha$ -Naphthylamin und Aminonaphtholäthyläther; färbt Wolle in essigsaurem, mit Schwefelsäure zu erschöpfendem Bade gut licht- und waschecht. Gern als Kombinationsschwarz mit Blauholz, Oxalsäure, Kupfer- und Eisenvitriol. Deckt in Wollseidenstoffen beide Fasern gleich gut.

*Ristenpart.*

**Alsol** (ATHENSTÄDT & REDEKER, Hemelingen). Unter diesem Namen kam s. Z. die essigweinsäure Tonerde, Aluminium acetico-tartaricum, zuerst in den Handel. Man erhält das Präparat, wenn man 100 T. frischbereiteten Liquor Aluminiumi acetici (*D. A. B.*) mit 3,5 T. Weinsäure auf dem Wasserbade bis zur Salzhaut

unter Umrühren eindampft und dann auf Glasplatten bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur trocknet. Weiße, krystallähnliche, gummiartige Stücke, langsam in gleichen Gewichtsteilen kalten Wassers löslich mit saurer Reaktion; cave Erwärmen! Liqueur Alsoli ist eine 50%ige Lösung des Alsols. Als Adstringens anzuwenden wie die essigsäure Tonerdelösung.

Zernik.

**Aluminium** Al, Atomgew. 27,1, ist in reinem Zustande ein weißglänzendes, silberähnliches Metall mit einem Stiche ins Bläuliche, von faseriger Struktur. Wird es aber leicht überhitzt und langsam erkalten gelassen, so krystallisiert es in regulären Oktaedern. Es ist härter als Zinn und Zink, aber weicher als Kupfer. Das Aluminium schmilzt bei 657,3–658° und siedet bei 1800°; sein *Erstarrungsp.* liegt bei 657° Erhitzt man es, so besitzt das Metall keine Festigkeit mehr, zerfällt bei Erschütterungen und geht kurz vor dem Schmelzen in einen griesig-breiartigen Zustand über. Das *spez. Gew.* des gegossenen Aluminiums beträgt 2,64, des gewalzten 2,68 und des gezogenen 2,70. Je reiner, umso zäher ist Aluminium und umso widerstandsfähiger gegen Bruchbeanspruchung. Sinkt sein Gehalt unter 98%, so verliert es seine Zähigkeit und wird spröde.

Das Wärmeleitungsvermögen ist 0,343 bei 0°, 0,362 bei 100°, somit ungefähr  $\frac{1}{2}$  mal so groß wie das des Kupfers (0,810), aber doppelt so groß als das des Schmiedeeisens (0,177).

Der Ausdehnungskoeffizient für 100° ist 0,00231 (Kupfer 0,0017, Eisen 0,0012, Zink 0,0030).

Die spez. Wärme (Wasser=1) ist 0,232 bei 100°, beim *Schmelzsp.* 0,2845 und ist somit sehr hoch gegenüber anderen Metallen (Kupfer und Zink 0,094, Eisen 0,114), d. h., Aluminium braucht mehr Wärmezufuhr, um eine gewisse Temperatur zu erlangen, bleibt aber dann entsprechend länger warm.

Die totale Schmelzwärme des Aluminiums beträgt 240 Cal., die latente Schmelzwärme 80 Cal., ist somit ebenfalls hoch gegenüber anderen Metallen, denn die Gesamtschmelzwärme des Kupfers ist beispielsweise 165 Cal., die latente Schmelzwärme 41 Cal.; Aluminium braucht somit trotz seines niedrigeren Schmelzpunktes mehr Wärme zum Schmelzen als Kupfer und Kupferlegierungen; einmal geschmolzen, bleibt es aber auch länger flüssig als andere Metalle; es ist dies beim Schmelzen und Vergießen wohl zu beachten.

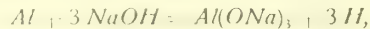
Der elektrische Leitungswiderstand von 99%igem Aluminium in Form von hart gezogenem Draht ist 29,5 Ohm per km und qmm bei 15°; das Leitungsvermögen somit 33,9 oder ungefähr 60% von dem des hartgezogenen Kupferdrahtes (57–58). Der elektrische Temperaturkoeffizient für 1° ist 0,00392.

Hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften ist zunächst seine große Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit hervorzuheben. Es kann zu sehr feinem Draht ausgezogen werden und rangiert hinsichtlich der Hämmerbarkeit gleich nach Gold, es kann zu den dünnsten Blechen ausgewalzt und zu Blättern fast so dünn wie Blattgold ausgehämmt werden.

Die Festigkeitseigenschaften variieren wie bei jedem Metall mit der Art der Bearbeitung und dem Querschnitt. Außer durch Schmieden, Walzen oder Ziehen kann die Festigkeit ohne wesentliche Erhöhung des spez. Gew. verbessert werden durch Zusatz anderer Metalle, z. B. von 2–6% Kupfer; die chemische Widerstandsfähigkeit wird dadurch allerdings beeinträchtigt, wenn es daher auf diese ankommt, ist Reinaluminium vorzuziehen.

Das Aluminium ist an der Luft ziemlich gut haltbar. Dies rührt davon her, daß es sich alsbald mit einer fast unsichtbaren, dünnen festhaftenden Oxydschicht

1001. Al, die das darunter liegende Metall wie ein Firnis vor weiteren Einflüssen schützt. Besonders bemerkenswert ist seine große Widerstandsfähigkeit gegen konz. Salpetersäure, Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd, Fette und Fettsäuren. Auch im Wasser ist Aluminium beständig, jedoch oxydiert es sich beträchtlich, wenn es Natrium oder auch nur Spuren eines fremden Metalles, wie z. B. Kupfer enthält oder mit ihnen in Berührung ist, u. zw. infolge der Bildung eines galvanischen Elementes. Wo eine derartige Berührung nicht vermieden werden kann, sind die Metalle durch ein Zwischenlager, z. B. einen Farbenanstrich zu trennen. Außerordentlich groß ist die Empfindlichkeit des Aluminiums gegen Quecksilber und dessen Salze, indem Spuren bereits die Angreifbarkeit durch Wasser gewaltig erhöhen. Wasserdampf hat selbst bei hoher Temperatur keinen Einfluß auf Aluminium. Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel und reduziert die Oxyde von Eisen, Kupfer, Mangan, Chrom etc. zu den entsprechenden Metallen (s. Aluminothermie). Die Halogene greifen das Metall an unter Bildung der entsprechenden Halogenide (s. Aluminiumverbindungen). In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löst sich Aluminium leicht unter Entwicklung von Wasserstoff, während es mit Salpetersäure passiv wird, d. h., es überzieht sich mit einer durch Säure nicht angreifbaren Schicht und bleibt dann unverändert. Außerordentlich leicht wird es von Kali- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung gelöst:



während Ammoniak nur langsam einwirkt unter Bildung von Aluminiumhydroxyd. Aus Metallsalzlösungen fällt Aluminium das Metall aus, besonders leicht, wenn diese Lösungen ammoniakalisch oder alkalisch sind, so z. B. aus Ag-, Cu-, Hg-, Pb-Lösungen.

**Historisches:** Aluminium ist in seinen Verbindungen das verbreitetste Metall auf der Erde und nächst Sauerstoff und Silicium sogar das verbreitetste Element. Trotzdem ist es in der Reihe der Nutzmatalle das jüngste, denn seine Affinität für den Sauerstoff und die meisten Metalloide ist eine so große, daß es erst spät gelungen ist, es als Metall aus seinen Verbindungen zu gewinnen. Im Jahre 1824 hatte OERSTEDT Aluminiumchlorid hergestellt, und drei Jahre später gelang es WÖHLER, durch Zersetzung von Aluminiumchlorid mit Kalium Aluminiummetall zu erhalten, allerdings zuerst nur in der Form eines grauen Pulvers. Erst 1845 nahm er die Versuche wieder auf, beschickte ein einseitig geschlossenes Rohr aus Eisen oder Platin mit Aluminiumchlorid und ließ die Dämpfe über ein mit Kalium gefülltes Platinschiffchen streichen. Auf diese Weise erhielt er glänzende Kügelchen des Metalles, an Hand deren er die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums bestimmen konnte. 1854 beschäftigte sich auch ST.-CLAIRE-DEVILLE mit der Herstellung des Aluminiums; er benutzte im Prinzip das WÖHLERSche Verfahren, erkannte aber die technische Wichtigkeit des Prozesses und wandte seine ganze Aufmerksamkeit auf die Verbesserung der Methode. Zuerst ersetzte er das teure Kalium durch das billigere Natrium und verbesserte namentlich die Methode der Gewinnung des letzteren. Seinen Bemühungen gelang es, den Preis des Natriums von M. 1600 auf M. 160 herunterzubringen; hiermit sank auch der Preis des Aluminiums von M. 2400 auf M. 200, und auf der Weltausstellung in Paris 1855 waren Blöcke des ST.-CLAIRE-DEVILLschen „Silber aus Lehm“ ausgestellt. Ihm gebührt auch das Verdienst, die Aluminiumgewinnung zuerst industriell durchgeführt zu haben. Er gründete ein großes Werk in Salindres (Frankreich), wo zur Reduktion statt des Aluminiumchlorids das Natriumaluminiumchlorid verwendet wurde. 1855 war es H. ROSE in Berlin und, unabhängig von diesem, PERCY

in London gelungen, Aluminium aus Kryolith durch Natrium zu reduzieren; aber ein Jahr früher hatten schon BUNSEN und DEVILLE Natriumaluminiumchlorid durch den elektrischen Strom zersetzt, und 1856 zerlegte DEVILLE auf demselben Wege auch ein Kryolith-Natriumaluminiumchlorid-Gemisch. Jedoch war an eine technische Ausnutzung der Aluminiumabscheidung durch Elektrolyse damals nicht zu denken; denn die hohen Kosten der Stromerzeugung hinderten die industrielle Verwertung dieser Entdeckung, so daß bis ungefähr 1888 Aluminium nur auf chemischem Wege gewonnen wurde, u. zw. in der Hauptsache durch Reduktion des Doppelchlorids mit Natrium in Gasflammöfen. Um die Verbesserung dieses Prozesses hat sich CASTNER große Verdienste erworben, insbesondere durch Verbilligung des Natriums, dessen Preis von M. 8 auf M. 1,60 sank. Jedoch konnte auch dieser Betrieb die Konkurrenz der inzwischen aufgekommenen und sich rasch entwickelnden elektrolitischen Prozesse nicht aushalten.

Seitdem sich BUNSEN und DEVILLE mit der elektrolitischen Gewinnungsweise beschäftigt hatten, war dieser Weg nicht mehr außer acht gelassen worden, und es kann nicht überraschen, daß mit dem Aufschwung der Elektrotechnik verschiedene Forscher, aufbauend auf den älteren Erfahrungen und Vorschlägen, fast gleichzeitig, doch unabhängig voneinander zu einer im wesentlichen gleichartigen Lösung des Aluminiumproblems gelangten. Es waren dies der Amerikaner CH. M. HALL, die Franzosen A. MINET und P. T. HÉROULT und der Deutsche M. KILIANI. Das von ihnen in Patentschriften niedergelegte oder nur im Stillen befolgte Verfahren bestand – und besteht z. T. auch heute noch – hauptsächlich in der Verwendung einer Lösung von Tonerde in geschmolzenem Aluminiumfluorid, insbesondere Kryolith mit oder ohne Zusatz anderer Fluoride (wie  $\text{CaF}_2$ ) oder Chloride (wie  $\text{NaCl}$ ) unter stetiger Ergänzung der Tonerde sowie des Aluminiumfluorides; der elektrische Strom dient hierbei gleichzeitig zur Zerlegung der Tonerde und zur Schmelzung bzw. Flüssighaltung der als Lösungsmittel dienenden Salze. HALLS Patente wurden erst 1889 ausgegeben, und auch die von ihm geleitete Fabrik der PITTSBURGH REDUCTION CO. kam erst in diesem Jahre in Betrieb; HÉROULTS grundlegendes E. P. 7426 87 wurde im Mai 1888, das von MINET (E. P. 10057/87) auf den Namen der Gebr. BERNARD im März 1888 ausgegeben. KILIANI, der offenbar zu lange mit der Anmeldung zögerte und daher andere sich zuvorkommen sah, hat ein Patent auf sein Verfahren nicht mehr erhalten.

Mit der technischen Ausführung der Verfahren verhält es sich folgendermaßen. Sowohl MINET wie HALL fabrizierten gegen Ende des Jahres 1889 nur kleinere Mengen Aluminium. HÉROULT hatte im Jahre 1888 in dem Werke der SCHWEIZERISCHEN METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT in Neuhausen am Rheinfall Aluminiumlegierungen (Bronze und Ferroaluminium) erzeugt, aber auf einem Wege, der Reinaluminium nicht gewinnen läßt, nämlich durch Elektrolyse von (anfänglich im Lichtbogen eingeschmolzener) Tonerde unter Einbringung von Legierungsmetall an der Kathode. Sein Verfahren zur Gewinnung von Reinaluminium hatte er selbst niemals probiert, vielmehr stand seine Erfindung zunächst nur auf dem Papiere. Erst nachträglich stellte sich ihr Grundgedanke als richtig heraus; seine praktische Durchführung aber begegnete den größten, unüberwindlich erscheinenden Schwierigkeiten<sup>1</sup>. KILIANI, welcher damals noch der A. E. G. in Berlin angehörte, war der erste, welcher sie zu meistern verstand und dann als Leiter der neuen ALUMINIUM-INDUSTRIE-

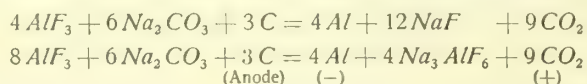
<sup>1</sup> Vgl. z. B. die von BORCHERS noch in der vorletzten (2.) Auflage seiner „Elektrometallurgie“ gegen die Verwendbarkeit eines Kohlebodens als Kathode ausgesprochenen Bedenken.

AKTIEN-GESELLSCHAFT, die aus der SCHWEIZERISCHEN METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT hervorgegangen war, die technische Durchführung der Idee verwirklichte. Auch er hatte sich anfänglich nur mit der Herstellung von Aluminiumlegierungen, aber schon unter Benutzung des Tonerde-Kryolith-Bades, befaßt, ging aber, nachdem sich 1880 sein Verfahren zur Gewinnung von Reinaluminium im großen bewährt hatte, noch gegen Ende dieses Jahres ganz zu dieser Arbeitsweise über. Die von HÉROULT gegründete SOCIÉTÉ ÉLECTROMÉTALLURGIQUE FRANÇAISE in Froges übernahm das von KILIANI ausgearbeitete Verfahren. So kann man zwar KILIANI nicht die literarische Priorität für sein Verfahren zuerkennen, muß aber gerechterweise ihn neben HALL (denn MINETS Verfahren wurde wohl bald darauf in der ursprünglichen Weise nicht mehr ausgeübt) als den Begründer der Aluminiumindustrie ansprechen.

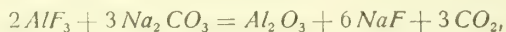
Die wesentliche Verbesserung und der große technische Fortschritt des KILIANI-, HÉROULT- und HALL-Prozesses besteht darin, daß die Erhitzung des Bades gemäß dem Vorschlage von BRADLEY (1883) nur durch den Strom geschieht und daß jede Erhitzung von außen vermieden wird. Heute arbeitet man in allen Ländern ausschließlich nach diesem Prozeß, d. h., man zerlegt durch den Strom Tonerde, welche in Kryolith gelöst ist.

Von den verschiedenen anderen Vorschlägen zur Herstellung von Aluminium, die aber technisch niemals ausgeführt worden sind, seien die folgenden erwähnt.

GRABAN (*D. R. P.* 62851) elektrolysiert ein geschmolzenes Gemisch von Aluminiumfluorid oder Aluminiumoxyfluorid mit Alkalicarbonaten, wobei Alkalifluoride als Nebenprodukte gewonnen werden sollen:



Da schon beim Schmelzen von Alkalicarbonaten mit Aluminiumfluoriden Kohlendioxyd auftritt:



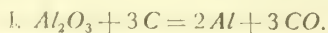
so wird hier letzten Endes eine Lösung von Tonerde in Alkalifluoriden, wenn nicht gar in Kryolith, elektrolysiert.

In den *D. R. P.* 63995 (BUCHERER) und 68909 (ALUMINIUM-INDUSTRIE A.-G.) wird die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumsulfid in Alkalichloriden bewirkt, wozu nur Spannungen von 2,5–5 Volt nötig sind. Die technische Verwirklichung dieses mancherlei Vorteile bietenden Verfahrens scheiterte aber an dem Umstande, daß es bis jetzt keine Methode gibt, um Aluminiumsulfid auf billigem Wege herzustellen.

### **Beschreibung des jetzt gebräuchlichen Verfahrens.<sup>1</sup>**

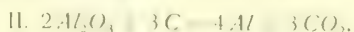
#### **a) Theoretisches der Schmelzflußelektrolyse.**

Das Prinzip des jetzt gebräuchlichen Verfahrens besteht darin, daß man eine Lösung von Tonerde in geschmolzenem Kryolith mittels Kohlenelektroden elektrolysiert, wobei theoretisch nur die Tonerde durch den Strom zerlegt werden sollte, vorausgesetzt, daß davon genügend im Bade enthalten ist. Die Bildungswärme der Verbindungen, aus denen sich der Elektrolyt zusammensetzt, beträgt bei der Tonerde 64,26 *Cal.*, bei dem Aluminiumfluorid ca. 70 *Cal.* und für Natriumfluorid 110,8 *Cal.*, woraus sich die Zersetzungsspannungen von 2,79 Volt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 3,04 ( $\text{AlF}_3$ ) und 4,82 ( $\text{NaF}$ ) berechnen. Bei geringen Stromdichten wird also in erster Linie die Tonerde zerlegt, und die Bildung des Aluminiums findet auf deren Kosten statt. Das an der Kathode abgeschiedene metallische Aluminium sammelt sich am Boden des Ofens an, während der Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff der Anode verbindet und diese verbrennt:



<sup>1</sup> Die nachfolgenden Angaben sind im wesentlichen entnommen: „L'industrie de l'aluminium“ von G. FLUSIN (*La Houille blanche* **IV**, 9 und 10 [1911]; vgl. auch *Z. Electrochem.* **18**, 174 [1912]).

Für 1 kg Aluminium wird also 0,667 kg Kohlenstoff verbraucht, der von den Anoden geliefert werden muß. Dieser Verbrauch konnte durch Wahl sehr günstiger Bedingungen auf 600–650 g reduziert werden, wobei die durch mechanischen Zerfall der Anoden bedingten Verluste mit inbegriffen sind. Man ist daher gezwungen, anzunehmen, daß der Vorgang wenigstens zum Teil wie folgt verläuft:



Im übrigen verbrennt das nach I. entwickelte Kohlenoxyd natürlich sofort bei Luftzutritt zu Kohlensäure. In Wirklichkeit ist aber die elektrolytische Zersetzung nicht ausschließlich auf die Tonerde beschränkt. Wenn der Tonerdegehalt des Bades unter einen gewissen Wert sinkt, ebenso, wenn gewisse Bedingungen eintreten, deren Einfluß noch nicht recht studiert und die bisher auch nicht genau fixiert sind, so tritt auch eine teilweise Elektrolyse des Fluoraluminiums und des Fluornatriums aus dem Kryolith ein. Man kann daher an der Anode eine Entwicklung von fluorhaltigen Gasen beobachten (Fluorkohlenstoff, Fluorsilicium) und bemerkt hie und da an der Kathode die Abscheidung von Natrium. Auch wenn nur sehr kleine Mengen Natrium im Aluminium vorhanden sind, so leidet, wie bekannt, seine Qualität außerordentlich. Um die Zusammensetzung des Bades konstant zu erhalten, um also alle Nebenelektrolysen zu unterdrücken, muß man, u. zw. in genügend kurzen Zwischenräumen, dem Bade Tonerde und ev. auch etwas Kryolith zusetzen. Außerdem ist man aus verschiedenen Gründen dazu übergegangen, dem Bade ein mehr oder weniger großes Quantum gewisser Salze zuzusetzen, vor allem Flußspat, Aluminiumfluorid und Chlornatrium. Die etwas verschiedenen Methoden der Badzusammensetzung, welche in den einzelnen Aluminiumfabriken gebräuchlich sind, unterscheiden sich gerade hinsichtlich des Zusatzes dieser Flußmittel.

Die Einverleibung der Flußmittel hat natürlich als erste Folge eine Schmelzpunktniedrigung des Bades. Ein Tonerde-Kryolithgemisch, das bis 20% Tonerde enthält, schmilzt innerhalb 920–1000°, aber näher 1000°; über 20% Tonerde steigt der Schmelzpunkt rapid. Der Zusatz von Fluoraluminium drückt die Schmelztemperatur dieses Elektrolyten auf 800–850° herunter und gestattet, den Tonerdegehalt auf 30% zu bringen. Setzt man dem Gemisch außerdem noch Kochsalz zu, so kommt man zu einem Bade, das bei 700° schmilzt. Das Kochsalz verflüchtigt sich allerdings rasch, und die Temperatur des Elektrolyten geht dann, wenn man ihn flüssig erhalten will, natürlich in die Höhe. Man wird also nicht unter kontinuierlichem Zusatz von Kochsalz arbeiten, benutzt es jedoch häufig, um ein in Unordnung geratenes Bad wieder in regelmäßigen Gang zu bringen, oder für die rasche Inbetriebsetzung eines Ofens.

Die mittlere Badtemperatur, welche man durch Zusatz von Flußmitteln erzielt, beträgt bei normaler Fabrikation 800–900°. Die Ausbeute an Aluminium ist unter diesen Umständen besser als bei zu niedriger Temperatur, denn die Differenz zwischen der Temperatur des Bades und der Schmelztemperatur des Aluminiums (650°) ist dann genügend. Um durch die Stromwärme die Schmelztemperatur des Bades auf dieser Höhe zu erhalten, bleibt man mit der Stromdichte an der Anode bei 70–90 Amp.-qdm. Die Badspannung beträgt dann 7–8 Volt, und man erzielt dabei die günstigsten Energieausbeuten. Bei Störungen steigt die Spannung auf 8–10 Volt.

Eine zweite Folge des Zusatzes der Flußmittel ist eine Verminderung des spez. Gew. des Bades, und damit ist die leichtere Vereinigung der Teile des geschmolzenen Aluminiums auf dem Boden des Ofens zu größeren Metallmassen

verknüpft. Die folgende kleine Tabelle vereinigt die spez. Gew. der in Betracht kommenden Substanzen in festem und geschmolzenem Zustande.

P r o d u k t e	D i c h t e		Differenz
	fest	flüssig	
Aluminium . . . . .	2,66	2,54	—
Kryolith mit Tonerde gesättigt . . . . .	2,90	2,35	0,19
Kryolith (1 Mol.) + 2 AlF <sub>3</sub> mit Tonerde gesättigt . . . . .	2,98	2,14	0,21

Festes Aluminium ist also leichter als der feste Elektrolyt, geschmolzenes Aluminium ist dagegen schon etwas schwerer als geschmolzener, mit Tonerde gesättigter Kryolith. Die Differenz der spez. Gew. ist aber nicht groß; sie wird umso kleiner, je höher die Badtemperatur ist. Es bedarf also nur einer kleinen Variation der Zusammensetzung des Bades oder eines raschen Temperaturanstieges, um Veranlassung zu geben, daß das Aluminium anfängt, an die Oberfläche des Bades zu steigen. Diese Umkehr in den Dichten des Bades und des Metalles stellt nicht nur eine theoretische Möglichkeit vor, sondern tritt in der Praxis öfters ein und bildet dann ein äußerst störendes Moment, denn das betreffende Bad liefert dann sofort keine Ausbeute mehr. Man versucht diesem Übelstand nach Möglichkeit zu begegnen, indem man, wie gesagt, die Baddichte durch Zusatz von Flußmitteln vermindert. Man sieht aus der eben angeführten kleinen Tabelle, daß der Zusatz von 2 Mol. Aluminiumfluorid und 1 Mol. Kryolith die Differenz in den Dichten des Metalles und des Elektrolyten in geschmolzenem Zustande verdoppelt.

#### b) Ausführung der Elektrolyse.

1. Ausgangsmaterial: Hierfür kommen in Betracht Tonerde, Flußmittel und Kohlelektroden. Sehr wesentlich für die Aluminiumgewinnung ist größte Reinheit des Ausgangsmaterials, da eine nachträgliche Raffination des Aluminiums nicht gut möglich ist und alle in den Rohmaterialien enthaltenen Verunreinigungen sich im Aluminium wieder vorfinden. Das wichtigste Ausgangsmaterial ist die Tonerde. Diese kommt aber in reinem Zustande in der Natur äußerst selten vor, und so ist man gezwungen, sie durch Abscheidung aus einem Mineral zu gewinnen. Das einzige natürliche Mineral aber, aus dem es bis jetzt gelungen ist, reine, für die Aluminiumfabrikation geeignete Tonerde zu gewinnen, ist der Bauxit. Um daraus reines Aluminiumhydrat zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden. Nach dem Verfahren von PECHINEY und PENIAKOFF wird der Bauxit durch Verschmelzen mit Soda in wasserlösliches Natriumaluminat verwandelt und daraus die Tonerde durch Kohlensäure abgeschieden. BAYER benutzt zum Aufschluß Natronlauge unter Druck und scheidet die Tonerde aus dem Aluminat durch Ausrühren mittels Aluminiumhydroxyds ab. Bezüglich Einzelheiten s. Aluminiumoxyd unter Aluminiumverbindungen. Ein außerordentlich interessantes Verfahren zur Herstellung von reiner Tonerde ist neuerdings von SERPEK aufgefunden worden. Es besteht darin, daß der Bauxit durch Erhitzen im Stickstoffstrom in Aluminiumnitrid verwandelt wird, das bei der Zersetzung mit Natronlauge Ammoniak und Natriumaluminat liefert, welches nach dem BAYER-Verfahren auf Tonerde verarbeitet wird. Da dieses Verfahren das wertvolle Ammoniak als Nebenprodukt erzeugt, so bietet es für die Industrie ein besonderes Interesse (vgl. Aluminiumnitrid); doch scheint die technische Durchführung einstweilen noch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden zu sein (vgl. *Ch. Ind.* 36, 20 [1913]).

Schließlich sei noch das Verfahren von HALL erwähnt. HALL'S Methode besteht darin, den ausgeglühten Bauxit unter Zusatz von Kohle im elektrischen Ofen zu erhitzen. Hierbei bilden die Verunreinigungen eine spezifisch schwere Schlacke, die leicht von der darüber schwimmenden geschmolzenen Tonerde getrennt und zur Aluminiumfabrikation verwendet werden kann. Diese Methode, welche in Amerika allgemein angewendet wird, hat neben ihrer Einfachheit noch den Vorteil, daß sie es gestattet, auch kieselsäurereiche Bauxite zu verwenden, während es mit der indirekten Methode so gut wie ausgeschlossen ist. Jedoch scheint es, als ob die auf diesem Wege hergestellte Tonerde weniger rein ist als die auf chemischem Wege bereitete.

Als weitere Ausgangsmaterialien bei der Aluminiumfabrikation kommen Kryolith und Aluminiumfluorid sowie Calciumfluorid in Betracht, die als Lösungsbzw. Flußmittel Verwendung finden. Die beiden ersten Produkte werden meist künstlich gewonnen; über ihre Herstellung s. Aluminiumverbindungen. Es ist hauptsächlich darauf zu achten, daß die Produkte möglichst frei von Kieselsäure sind.

2. Elektroden. Über die technische Herstellung der Kohleelektroden vgl. den Artikel Elektroden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die hierfür benutzte Kohle möglichst rein und frei von Mineralbestandteilen sein muß und daß die Hauptmenge der im technischen Aluminium enthaltenen Verunreinigungen von den Elektroden herrühren. Infolge des großen Aschengehaltes ist sowohl Anthrazit als auch Steinkohlenkoks von der Verwendung für diesen speziellen Zweck ausgeschlossen, und es kommt nur Retortengraphit und Petroleumkoks in Betracht, die nicht über 1 % Asche enthalten.

Man kann die Elektrodenklötze natürlich nicht, wie dies bei elektrothermischen Prozessen üblich ist, durch einen Überzug von Silicaten u. s. w. gegen Abbrand schützen, sie unterliegen also einer immerhin beträchtlichen Abnutzung durch Abbrand. Manche Fabriken verwenden deshalb, um diesen zu verhindern, Elektroden in Gestalt einer Pyramide, deren kleine Grundfläche ins Bad taucht, während sonst meist würfelförmige Stücke üblich sind. Die Elektrode befindet sich bei Verwendung der Pyramidenform fast ganz in der Schmelze und der Abbrand wird klein, doch ist in diesem Falle der Verlust durch die Abfallstücke beträchtlicher. Die Maße der Elektroden sind: etwa  $25 \times 30$  cm Querschnitt, während die Länge zwischen 30 und 50 cm schwankt. Das Gewicht der einzelnen Elektrode beträgt dann zwischen 30 und 70 kg. Was die Stromzuführung für diese Elektrodenwürfel anbelangt, so wird entweder ein klauenförmiges Eisenstück mit Elektrodenmasse umpreßt (Abb. 91) und mit ihr festgebrannt; oder man verfährt so, daß man beim Pressen eines Elektrodenblocks eine Höhlung in der einen Würfelfläche ausspart (Abb. 92), in welche nach dem Brande eine Stromzuführung eingeschraubt wird (vgl. LOUIS, *Z. Elektrochem.* 17, 377 [1911]).

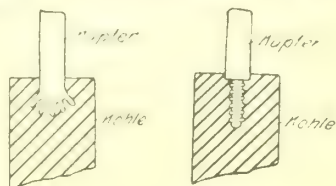


Abb. 91.

Abb. 92.

Die Bäder werden aus einem rechtwinkligen, innen mit Kohle ausgekleideten Eisenblechkasten gebildet. Die Badplatten dienen als Kathode, auf ihr sammelt sich das ausgeschiedene Aluminium an, das nachher die Funktion der Kathode übernimmt. Der Boden ist deshalb mit Kohle belegt, weil Aluminium sich bei höherer Temperatur etwas mit Eisen legiert und weil beim Einschmelzen des Bades mit einer Widerstandskohle leicht lokale Überhitzung und Durchschmelzen des Eisens erfolgen. Um 1900 betrugen die Dimensionen dieser Bäder 1–1,50 m Länge.

0,55–0,75 *m* Breite und 0,30 *m* Höhe (Abb. 93). Später hat man die Kapazität des Bades vermehrt; die Dimensionen betrugen dann 2,40 *m* Länge, 1,20–1,50 *m* Breite und 0,60–0,75 *m* Höhe. Man benutzt Eisenblech von 8–10 *mm* Dicke, verstärkt es durch Winkeleisen, stellt die Eisenkästen auf Ziegel und erreicht dabei gleichzeitig eine gute Isolation gegen den Eisenboden. Hier und da stützte man die Kästen auch an einer Schmalseite auf Schraubböcke, um sie im Augenblick der Entleerung nach dieser Seite hinneigen zu können. Selten benutzte man wohl auch Bäder ohne Eisenboden, bei welchen dann die Kohleziegel direkt auf das Mauer-

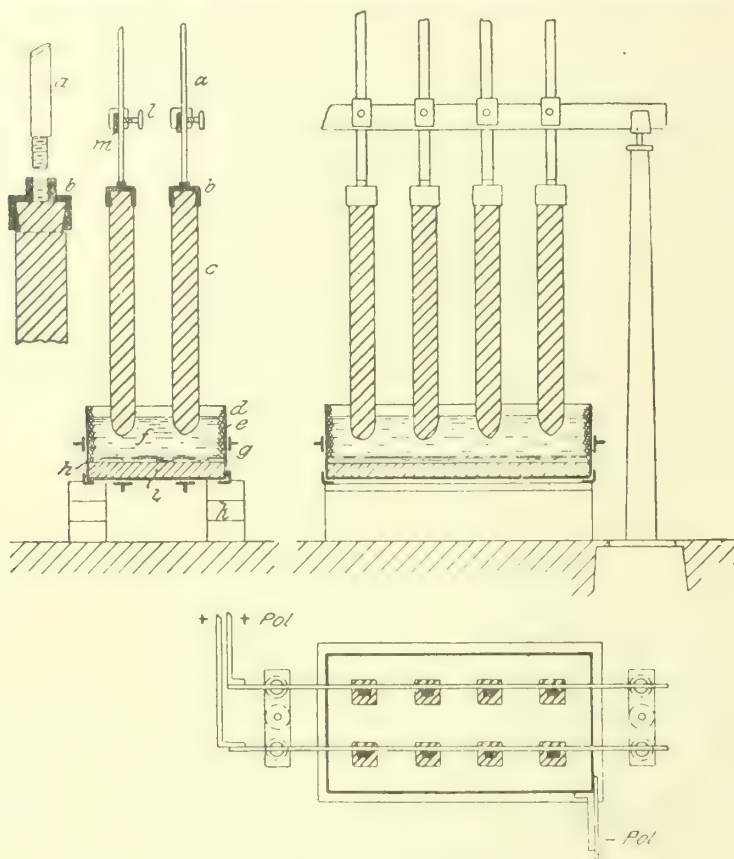


Abb. 93 nach WINTERER.

*a* Kupferstangen; *b* Elektrodenhalter; *c* Kohlenelektroden; *d* Schmiedeeiserner Kasten; *e* Erstarrte Schmelze; *f* Schmelze; *g* Versteifung; *h* Abgeschiedenes Aluminium; *i* Kohlenboden; *k* Ziegel; *l* Klemmen; *m* Stromzuführung.

werk aufgesetzt wurden. Zwischen 1900 und 1904 hat man anscheinend an verschiedenen Stellen darauf verzichtet, die vertikalen Wände der Bäder mit Kohle auszukleiden, hat sie vielmehr nackt gelassen. Eine mehr oder weniger dicke erstarrte Kruste des Elektrolyten schützte sie dabei an den exponierten Stellen gegen anodischen Angriff. Die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung waren dabei jedoch sehr beträchtlich, und man bekleidete deshalb in der Folge die Seitenwände nach innen hin mit wärmeisolierenden Steinen. Hinter dieser Schicht folgt erst die Auskleidung mit Kohlesteinen, die im Innern des Bades einen rechtwinkligen Hohlraum von 30 *cm* Höhe frei läßt. Sowohl der Kohleboden wie die Auskleidung der Wände dienen als Kathode. Es muß sorgfältig darauf gesehen werden, daß keine Spalten in der Auskleidung sich bilden können, da das Aluminium sonst durch sie

hindurch bis zu der wärmeisolierenden Auskleidung oder sogar bis zum Metallboden des Kastens durchdringt und dann beträchtliche Mengen von Silicium und Eisen aufnimmt.

Der Kontakt zwischen der kathodischen Stromzuführung und dem Kohleboden muß mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden. Man hat sich lange Zeit damit begnügt, ein Teerkohlegemisch warm in den Eisenkasten einzustampfen, wobei man durch Aufrauen der Eisenbleche oder durch Einnieten von Eisenstücken (Abb. 94) auf sie dafür Sorge trug, daß die Berührungsfläche zwischen Kohle und Metall

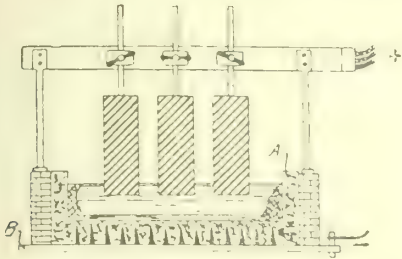


Abb. 94. Nach REGELSBERGER.  
A Teer-Kohlegemisch; B Eiserne, mit Stiften  
versehene Bodenplatte.

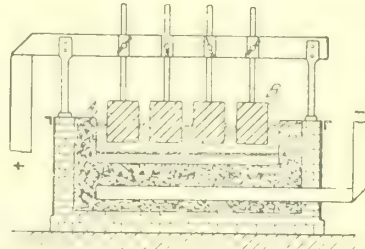


Abb. 95.  
A Teer-Kohlegemisch; B Elektrode.

eine möglichst große, der Übergangswiderstand also ein kleiner wurde. Öfter hat man auch entsprechend Abb. 95 horizontale Stromzuführungen aus Eisenstangen verwendet. In einzelnen Fabriken hält man es dabei für notwendig, die fertiggestellten Badkästen in besonderen Öfen so zu erhitzen, wie man dies mit den Anoden allein macht, um die flüchtigen Bestandteile ganz zu entfernen und die ganze Masse gut leitend zu bekommen. In anderen Fabriken wieder wird das Bad sehr langsam in Gang gebracht, damit der Teer sich langsam zersetzt und gut bindet.

Die Leitfähigkeit der Badauskleidung ist jedoch auch dann keine sehr vollkommene. Man kleidet deshalb das Bad mit Kohleblöcken aus, die, wie dies für

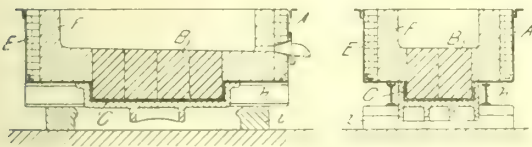


Abb. 96.

A Schmiedeeiserner Kasten; B Elektrodenkohle;  
C Klauen für Stromzuführung; E Mauerwerk;  
F Wärmeschutzmasse; h I-Träger; i Ziegel.

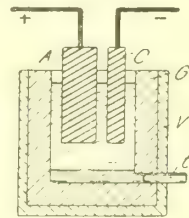


Abb. 97.

A Anode; C Kathode; G Wärmeschutzmasse;  
V Steine oder Ziegel; f Abstichöffnung.

Elektroden üblich ist, zubereitet und dementsprechend vor dem Einbau stark gegläht werden. Man legt sie oft horizontal nebeneinander auf den Boden der Bäder und hält sie mit Klauen zusammen, die gleichzeitig als Stromzuführung dienen. Hier und da stellt man sie auch entsprechend Abb. 96 horizontal nebeneinander und klemmt sie dabei in ein Einsatzstück am Boden des Bades ein (Konstruktion LAMBERT). Dabei kleidet man die Seitenwände, wie gesagt, zwischen Kohle und Eisen stets mit Wärmeschutzmasse aus.

Zum Schlusse soll noch die von MINER vorgeschlagene, aber jetzt wieder verlassene Anordnung (Abb. 97) erwähnt werden, wobei die Kathode aus langen

Elektrodenkohlen besteht, die neben den Anoden aufgehängt sind. Das an der Kathode abgeschiedene Aluminium sinkt auf den Boden, wo es sich zu größeren Massen vereinigt und abgestochen werden kann. In einem Bade sind gewöhnlich 32–40 Elektroden in 4 Reihen angeordnet, 2 Anoden- und 2 Kathodenreihen.

Bei den Anoden gibt man teilweise den kleineren von 8–10 cm Kantenlänge des quadratischen Querschnittes den Vorzug vor schwereren Stücken, die 45–90 kg wiegen. Je 8–12 Anoden werden etwa, wie Abb. 3 zeigt, in das Bad eingehängt, wenn das Gewicht der einzelnen Anode ein gewisses Maß nicht überschreitet. Bei höheren Anodengewichten muß man robustere Konstruktionen anwenden, welche erlauben, die einzelnen Anoden auf mechanischem Wege zu senken und zu heben. Die Stromintensität für eine Badreihe beträgt in der Regel 8000–10000 Amp., bei Bädern von größeren Dimensionen ist man auf 15000–20000 Amp. übergegangen. Die angewandte Stromdichte beträgt 0,7–1 Amp. pro Quadratcentimeter. Das Bad wird dabei nicht überhitzt und bleibt gut flüssig. Die kürzeren Elektroden haben den Vorzug, daß relativ wenig Spannung in der Elektrode verloren geht, aber auch mehr abgenutzte Anodenreste entstehen. Die Badspannung beträgt etwa 6–7 Volt, sie hängt natürlich vom Abstand zwischen Anode und Kathode ab. Diese niedrige Spannung ist ein Kriterium der richtigen Badzusammensetzung. Sie steigt sofort gewaltig bei Mangel an Tonerde und schwankt dann zwischen 8–20 Volt.

3. Zusammensetzung des Bades: Diese schwankt je nach den Fabriken und wird meist geheim gehalten. Der Hauptunterschied ist die Zusammensetzung des ursprünglichen Bades, das zum Lösen der Tonerde dient. In denjenigen Fabriken, welche auf HÉROULT zurückgehen, benutzt man als Elektrolyt entweder ausschließlich Kryolith oder Kryolith mit einem kleinen Zusatz von Flußspat oder von Chlor-natrium. Der Tonerdegehalt wird allgemein nicht unter 10% genommen, soll aber 20% auch nicht überschreiten. In den Fabriken, welche auf HALL zurückgehen, benutzt man eine andere Zusammensetzung, u. zw.:

Zusammensetzung	Gewicht	Mol
Kryolith ( $AlF_3 \cdot 3NaF$ ) . . . .	36 T.	1
Aluminiumfluorid ( $AlF_3$ ) . . .	44 T.	3
Calciumfluorid ( $CaF_2$ ) . . . .	20 T.	3

Vor zehn Jahren war, zum wenigsten in einigen französischen Fabriken, diese Badzusammensetzung üblich, es scheint jedoch, daß man in Frankreich seither die Menge des Fluoraluminiums reduziert hat. In jedem Falle ist man bestrebt, eine Zusammensetzung zu wählen, welche erlaubt, eine möglichst große Menge Tonerde bei niedriger Temperatur zu lösen. Man hat aus diesem Grunde zeitweise ein Bad genommen, welches der Zusammensetzung  $2AlF_3 \cdot 3NaF$  entspricht. Bei der Anwendung hat sich dann herausgestellt, daß das Bad an Homogenität einbüßte und daß sich Krusten verschiedenartiger Zusammensetzung abschieden, welche seine Verwendung erschwerten.

4. Die Inbetriebsetzung des Bades erfolgt zweckmäßig so, daß man kleine Kohlestücke als Heizwiderstände zwischen die Anode und den Kathodenboden einschiebt. Dann schüttet man Kryolith oder Kryolith zusammen mit den angegebenen Flußmitteln auf und schaltet das Bad mit der normalen Stromstärke in den Stromkreis ein. Sobald die Salzfüllung schmilzt und sich senkt, gibt man von neuem Kryolith und Flußmittel hinzu und zieht die Anoden allmählich höher. Man muß

dabei natürlich darauf acht geben, daß die Stromdichte an allen Elektroden möglichst die gleiche sei, und reguliert dementsprechend die Stellung der Anoden. Selbstverständlich ist die beim Einschmelzen des Bades aufzuwendende Spannung ziemlich beträchtlich. Erst wenn die ganze Kryolithmenge vollkommen geschmolzen ist, gibt man Tonerde hinzu, u. zw. zunächst sehr wenig und unter Umrühren, um die gleichmäßige Verteilung und Auflösung der Tonerde zu beschleunigen. Dann kann man größere Mengen hinzugeben, wobei die Spannung allmählich auf den normalen niedrigen Wert sich vermindert. Die Inbetriebsetzung eines Bades dauert gewöhnlich zwei Tage. Um ihre Dauer zu verringern, nimmt man einen Zusatz von Kochsalz zu Hilfe. In manchen Fällen setzt man auch von Anfang an gleich das richtige Gemenge von Kryolith und Tonerde mit oder ohne Flußmittel zu, jedoch dauert die Inbetriebsetzung in diesem Falle gewöhnlich noch viel länger. Sie ist stets mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da es öfter vorkommt, daß sich teigige Massen bilden, wenn man nicht durch geschickte Regulierung der Stromdichten für gleichmäßige Verteilung der Substanzen sorgt. Die Temperatur des Bades soll jedenfalls  $1000^{\circ}$  nicht übersteigen.

Um während des Betriebes eine zu starke Wärmestrahlung und damit zu große Wärmeverluste zu verhindern, bedeckt man die Badoberfläche mit einer Schicht Tonerdepulver, welches in der Nähe der Anoden mit dem Bade bald zusammensintert. Die Anoden sind dabei dauernd von einer bläulichen Flamme verbrennenden Kohlenoxyds umhüllt. Die Flamme ist häufig durch die Gegenwart verdampfenden Natriums aus dem Kryolith gefärbt. Man beobachtet sorgfältig die Prüflampen zwischen Anoden und Kathoden, die man so wählt, daß bei richtigem Gange des Bades der Faden dunkelrot glüht; sobald der Tonerdegehalt abnimmt und die Badspannung steigt (15–20 Volt), fangen dann die Lampen an, heller zu leuchten. Man durchstößt dann mit einem harten Instrument die über dem Schmelzfluß stehende Schicht von erhärteter Tonerde, rührt um und wirft eine neue Schicht Tonerde auf das Bad auf. Kryolith und Flußmittel werden relativ selten, in Zwischenräumen von mehreren Tagen zugegeben. Es hängt dies von der Geschicklichkeit der Arbeiter ab, von denen einer etwa 3–4 Bäder überwachen kann. Die Arbeitsfläche der Anoden hält man 6–8 cm von der Kathodenfläche entfernt.

Das Aluminium wird alle 2–3 Tage abgezogen. Gelegentlich wird es durch „Abstechen“ entfernt; hierzu wird das Bad etwas umgerührt, um die Metallmassen am Boden zu vereinigen; dann öffnet man das Abstichloch und läßt das Metall in gußeiserne Formen einlaufen. Dabei fließt auch eine gewisse Menge der Salzschnmelze mit aus. Zweckmäßiger und allgemeiner erfolgt jedoch die Entnahme des Aluminiums durch Ausschöpfen mit einem eisernen Löffel. Um völlig trocken zu sein, wird der Löffel etwas angewärmt und behufs Vermeidung eines Kurzschlusses mit der nötigen Vorsicht hantiert. Eine längere Berührung mit dem Bade muß vermieden werden, weil sonst leicht etwas Eisen vom Aluminium aufgenommen wird. Man entfernt nicht alles Aluminium, sondern hält einen Teil auf der Kohlenauskleidung des Ofens zurück; die Gegenwart von etwas geschmolzenem Aluminium begünstigt die Stromausbeute, da die sich bildenden Aluminiumteile an einer schon vorhandenen Metallschicht besser als an der Kohle selbst zusammenhängend haften.

Nach dem FARADAYSchen Gesetz soll sich 0,337 g Aluminium per Ampère-stunde bei einer Spannung von 8 Volt bilden. Das entspricht 42,1 g per KW-Stunde und 363,7 kg per KW-Jahr. Ein in normalem Gange befindliches Bad ergibt Stromausbeuten von 90–95%. Die vielfachen, bei der Fabrikation nicht zu vermeidenden

Störungen beeinflussen jedoch den Wirkungsgrad, so daß er im Mittel nicht über 60–65% steigt. Dies entspricht einer jährlichen Ausbeute von 210–275 *kg* Aluminium pro *KW*-Jahr oder 154–202 *kg* pro *PS*-Jahr.

Nach der Reaktionsgleichung entsprechen 1889 *g* Tonerde und 333,5 *g* resp. 600,7 *g* (je nach der Bildung von  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$ ) Anodenkohle 1 *kg* Metall. Praktisch muß man mit 2 *kg* Tonerde, ev. mit noch mehr rechnen, da die Verstäubung nicht unerheblich ist, während man für den Anodenverbrauch mindestens 600–650 *g* einsetzt, eine Zahl, die sich durch den Abfall der Anodenköpfe auf 700–1000 *g* pro Kilogramm Aluminium erhöht.

Was nun den Materialverbrauch an Kryolith betrifft, so ist es schwer, genaue Zahlen anzugeben. Theoretisch ist der Verbrauch gleich Null. In der Praxis hängt er sehr von der Sorgfalt und der Geschicklichkeit der Arbeiter ab, welche die Badarbeit leiten. Man rechnet durchschnittlich 60–100 *g* Kryolith und 100–150 *g* Aluminium- und Calciumfluorid für 1 *kg* Aluminium.

Das im elektrischen Ofen gewonnene Aluminium wird meistens zur Überführung in Handelsqualität nochmals in Flammöfen umgeschmolzen; es enthält 98–99% *Al*, meist gegen 99%. Daneben stellt z. B. die ALUMINIUM-INDUSTRIE-A.-G. noch die folgenden Qualitäten her:

Aluminium garantiert	99%
"	99–99 1/2 %
"	99 1/2 %

Die Verunreinigungen, die sich, von kleinen Schwankungen abgesehen, ungefähr gleichmäßig verteilen, bestehen aus 0,18–0,58% Silicium und 0,11–0,34% Eisen. In anderen Marken finden sich hie und da Spuren von Kupfer. Besonders schädlich für die Verwendung des Aluminiums zu Gebrauchsgegenständen und Bronzefarben ist ein Natriumgehalt, der nach MOISSAN zwischen 0,1 und 0,4% schwankt, jedoch fast nur im Rohaluminium anzutreffen ist.

### Analyse.

Die gewöhnliche Untersuchung des Handelsaluminiums beschränkt sich auf die Bestimmung von Silicium, Eisen und Kupfer.

Zur genauen Bestimmung des Siliciums löst man das zerkleinerte Metall (Bohrspäne oder Schnitzel) entweder in reinem Ätznatron von bekanntem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, worauf, wie üblich, nach etwaigem Abfiltrieren anderer zu bestimmender Rückstände (*Fe*, *Cu* etc.) mit Salzsäure abgestumpft und zur Trockne verdampft wird, oder in Königswassermischung, die man schließlich zur besseren Abscheidung des  $\text{SiO}_2$  mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abraucht. Das hierbei entfallende  $\text{SiO}_2$  muß mit  $\text{HF}$  (+ 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) abgeglüht oder mit  $\text{NaKCO}_3$  umgeschmolzen werden. (Vgl. F. REGELBERGER, *Z. angew. Ch.* 4, 20, 52, 360, 442, 473 [1891]).

Zwecks einer raschen und meist hinreichend genauen Bestimmung des Siliciums geht man in folgender Weise vor: 3 *g* Späne werden in geräumigem (3/4 *l*.) Kolben mit 150 *ccm* Schwefelsäure von 1,605 spez. Gew. oder mit einem Gemisch aus 100 *ccm* Schwefelsäure von 1,830 spez. Gew. und 80 *ccm* Wasser übergossen und bei aufgesetztem langen Kühlrohr etwa 1/2 Stunde hindurch zum Kochen erhitzt; dann wird vorsichtig mit Wasser auf 200–250 *ccm* verdünnt, heiß in einen entsprechend geräumigen Erlenmeyerkolben abfiltriert, mit heißem Wasser nachgewaschen (das erste Waschwasser kommt in den Kolben) und der Rückstand im Platintiegel mit dem Filter verascht und geglüht. Der Rückstand wird als  $\text{SiO}_2$  betrachtet und gibt durch Multiplikation mit 15,6 (aus  $100 \cdot 0,469 : 3$ ) den *Si*-Gehalt in Prozenten. Allerdings enthält der Rückstand noch geringe Mengen Eisen (0,04–0,06%), dafür aber enthält er auch noch sog. graphitisches *Si*, das sich der Oxydation durch Glühen entzieht, und auch das Filtrat hält geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  (bis zu 0,06%) zurück; für gewöhnlich handelt es sich aber nur um eine Differenz von  $\pm 0,1\%$  *Si*.

Das Filtrat von der vorigen Lösung dient, nach völliger Reduktion mit reinem Zink (Pt-schnitzel zugeben), zur Eisenbestimmung mittels Permanganats, wobei ein konstanter Wert (0,06%) für das beim Rückstand gebliebene Eisen zugezählt werden kann. Die Eisenbestimmung kann natürlich auch in der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgestumpften Ätznatronlösung oder – weniger rasch – in der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgerauchten Königswasserlösung vorgenommen werden.

Die Bestimmung des Kupfers läßt sich in dem Rückstand von der Ätznatronlösung nach etwaiger Abscheidung des Eisens mit *NH*, und Ansäuern mit Salpetersäure elektrolytisch bewirken; in den meisten Fällen aber genügt hier oder in der von der  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung herrührenden schwefel-

sauren Lösung die kolorimetrische Feststellung des Kupfergehaltes durch Prüfung der mit Schwefelwasserstoffwasser auftretenden Färbung.

Das Natrium wird nach der Methode von MOISSAN (*Ch. Ztg.* 30, 6 [1906] bestimmt. 5 g Substanz werden in heißer, verdünnter Salpetersäure (1:2) gelöst, die Lösung in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand auf eine Temperatur erhitzt, die unter der Schmelztemperatur des Natriumnitrats liegt, wobei das Aluminiumnitrat völlig zersetzt wird. Aus dem Glührückstand wird das Natriumnitrat mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand durch zweimaliges Behandeln mit Salzsäure in NaCl verwandelt und schließlich im scharf getrockneten Rückstand das Chlor mit Silbernitrat gefällt oder titriert.

Über die Bestimmung von Al, Pb, P, S, As und N sowie über die Analyse von Aluminiumlegierungen vgl. *Lunge-Berl.* II, 791.

### Verarbeitung.

a) Schmelzen und Gießen. Zum Einschmelzen des Aluminiums sowie der speziellen Gußlegierungen bedient man sich der Graphitiegel ohne jegliche Flußmittel, auch eine Holzkohlendecke ist nutzlos. Aluminium nimmt, wie verschiedene andere Metalle, beim Schmelzen Gase auf, soll daher weder überhitzt werden, noch nach dem Schmelzen zu lange im Feuer bleiben. Das Metall muß, nachdem es eben rotwarm und gut dünnflüssig geworden, wieder erkalten gelassen werden, zu welchem Zwecke man etwas festes Metall eintragen kann; die besten Güsse erhält man, wenn das Metall so kalt ist, daß es in der Form eben noch ausläuft. Vor dem Gießen ist das Metall gut durchzurühren, mit einem Löffel tüchtig abzuschäumen und der Schaum sorgfältig zurückzuhalten.

Bei der Herstellung der Modelle ist für Reinaluminium ein lineares Schwindmaß von 1,8% zu berücksichtigen, bei den speziellen Gußlegierungen von 1,3%. Beim Einförmigen und Gießen ist in erster Linie zu beachten, daß das Metall gerade vor dem Festwerden ungemein brüchig ist und daß die Gußstücke umso fester werden, je schneller sie erstarren; Kokillenguß besitzt daher immer größere Festigkeit als Sandguß. Hervorgehoben soll werden, daß beim Umschmelzen von Blechschnitzeln und anderen Abfällen starke Verluste auftreten. Der Abbrand beträgt bei Blech ca. 8, bei Spänen bis 20%.

b) Schmieden. Aluminium läßt sich kalt und warm schmieden und gewinnt im ersten Vorgang an Festigkeit. Bei dem Warm Schmieden darf das Metall nicht rot werden, vielmehr nur einen solchen Hitzegrad zeigen, daß ein Fichtenholzspan, mit ihm in Berührung gebracht, zu rauchen beginnt.

c) Walzen. Bei der Herstellung der Walzplatten, die in liegender, oben offener oder geschlossener Kokille erfolgen kann, kommt es hauptsächlich darauf an, das Metall rasch zu kühlen, damit es feinkristallinisch erstarrt (Sandguß ist daher unzulässig). Die Walzplatten oder -barren werden zunächst in warmem Zustande (vgl. beim Schmieden) auf 9 mm heruntergewalzt, wieder gewärmt und dann kalt weitergewalzt.

d) Pressen, Ziehen, Drücken, Treiben, Prägen. Diese Arbeiten sind von den bei anderen Metallen üblichen nicht viel verschieden, indem man wie bei diesen von weichem Blech ausgeht. Beim Pressen und Ziehen verwendet man am besten Vaselineöl als Schmiermittel. Ein Ausglühen ist zwischen den einzelnen Stufen meist nicht nötig.

e) Zusammenfügungs-Arbeiten. Die Stücke lassen sich mit Leichtigkeit zusammennieten, verzinken, verschrauben und fügen. Hierbei ist jedoch, wenn die betreffenden Gegenstände den Witterungs- oder sonstigen chemischen Einflüssen ausgesetzt sind, zu beachten, daß Aluminium mit einem andern Metall und einer Flüssigkeit nie zugleich in direkte Berührung kommen soll, da es sonst infolge galvanischer Wirkung einer allmählichen Zerstörung unterliegt. Falls daher Aluminium mit einem andern Metall verbunden oder mit Hilfe von Nägeln oder Schrauben auf Holz etc. befestigt werden muß, ist das Loch für den Nagel oder die Schraube größer als deren Schaft zu machen und durch Unterlegen eines Plättchens von Isoliermaterial (Gummi, Vulkanfiber, Holz, Pappe) dafür zu sorgen, daß eine direkte Berührung des Nagels oder der Schraube mit dem Aluminium vermieden wird. Zum Vernieten sind aus dem gleichen Grunde nur Nieten aus Aluminium anwendbar.

Von den vielen empfohlenen Aluminium-Löten hat sich keines bewährt. Es gibt trotz aller Anpreisungen kein dauernd haltbares Aluminiumlot, namentlich wenn chemische Einflüsse irgendwelcher Art in Frage kommen. Wenn daher die Vereinigung durch Vernieten oder Verstemmen nicht genügt, z. B. bei Gefäßen, welche Druck auszuhalten haben, empfiehlt es sich, nach dem Verfahren der Firma W. C. HERAEUS in Hanau a. M. geschweißte Gefäße anzuwenden oder aber die Verbindung auf dem Wege der sog. autogenen Schweißung zu bewirken, d. h. durch Löten mit Aluminium selbst unter Zuhilfenahme spezieller Schweißbrenner und Flußmittel (vgl. autogene Metallbearbeitung).

f) Verschönerungsarbeiten. Die Herstellung einer rein weißen metallischen Oberfläche erreicht man bei dem Aluminium am besten durch Beizen mit einer 10%igen Natronlauge, welche, um eine schöne, mattsilberähnliche Farbe des Metalles zu erzielen, am besten warm angewendet wird. Die Gegenstände bringt man zunächst etwa 15 bis 20 Sekunden in die Lauge, nimmt sie wieder heraus, wäscht und bürstet sie ab. Hierauf beizt man sie nochmals und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Minute lang, wobei an dem Metall eine lebhafte Gasentwicklung auftritt. Zuletzt wäscht man die Gegenstände gut ab und trocknet sie in Sägespänen.

Kupferhaltiges Aluminium läßt sich mit dieser Lauge ebenfalls sehr schön weiß beizen. Dieses Metall wird in der Beize zuerst braun bis schwarz und erreicht seine eigentliche Farbe erst, wenn man es nach dem Abwaschen kurze Zeit in konz. Salpetersäure taucht, dann wiederum gut wäscht und wie oben trocknet.

Eine schöne, moiréglanzende Mattierung erhält man mit einer Flußsäurebeize aus 30 g Fluor- ammonium und 30 cm konz. Schwefelsäure auf 1 l Wasser. Diese Beize ist kalt anwendbar.

(Dauer 15–20 Minuten), wirkt aber warm (40–50°) bedeutend schneller und kräftiger (5 bis 10 Minuten). Bei dieser Beize ist es empfehlenswert, die Bleche vor dem Beizen durch Abreiben mit Kalkbrei von dem anhaftenden Fette zu befreien und die Hände durch Gummihandschuhe zu schützen.

Sehr schöne gleichmäßige Mattierungen lassen sich mit dem Sandstrahlgebläse herstellen; je nach der Korngröße des Sandes wird auch das Korn der Mattierung verschieden. Durch nachträglichen Beizen wird die anfänglich mattgrüne Farbe schön silberweiß. Eine schöne satinähnliche Oberfläche erzielt man nach vorausgehendem Beizen durch Behandlung mit der Kratzbürste.

Stark gebeiztes oder auf mechanischem Wege mattiertes Aluminium ist ziemlich empfindlich gegen Berührung mit fettigen Händen; man schützt daher die fertigen Gegenstände zweckmäßig durch Lackieren, wozu sich am besten der farblose, kaum sichtbare Zaponlack eignet.

Aluminium läßt sich wie jedes andere Metall anstreichen, nachdem man es wie üblich mit Terpentinöl abgewaschen hat. Es hält Farbe sogar besser als Eisenblech und bedarf keiner sorgfältigen Vorbehandlung.

g) Reinigen. Zum Reinigen bedient man sich der im Handel vorkommenden roten Putzpaste, einem Gemisch von Polierrot und Talg. Artikel mit nicht polierter Oberfläche, z. B. das Innere von Kochgeschirren, welches bräunlich anläuft, reinigt man mit fein geriebenem Putzstein oder Holzasche, mit geschlämmtm Schmirgel, sehr gut auch mit Tripel oder feinem Quarzsand. Ein sehr bequemes und die Geschirre schonendes Mittel, um braun angelauenes Kochgeschirr zu reinigen, besteht darin, daß man in ihm eine verdünnte Lösung von Alaun und Weinstein kocht ( $\frac{1}{3}$  Weinstein,  $\frac{2}{3}$  Alaun, hiervon 1 Eßlöffel voll auf 1 l Wasser).

S. a. Galvanoplastik und Galvanostegie

### Verwendung.

Infolge seines billigen Preises ist die Verwendung des Aluminiums in den verschiedenen Industriezweigen sehr gestiegen. Seine Hauptanwendung dürfte es in der Metallurgie finden, u. zw. in der Eisen- und Stahlindustrie (s. Eisen), wo ca. 0,02–0,05% Aluminium bei jedem Abstich in die Gießpfanne gegeben werden, um das gelöste Eisenoxyd zu reduzieren (Desoxydieren). Größere Mengen werden ferner für die Aluminothermie (s. d.) und für verschiedene Legierungen (s. d.), wie Aluminiumbronze, zu sog. Leichtlegierungen, wie Magnalium und Duraluminium, die im Luftschiffbau benutzt werden, verwendet. Es wird ferner dem Zink, das zum Verzinken der Eisenbleche dient, zu ca. 10% zugesetzt, um es dünnflüssiger zu machen. Zahlreiche Gebrauchsgegenstände, wie Kochgeschirre, Feldflaschen etc., werden entweder gegossen oder aus Aluminiumblech gestanzt; jedoch werden diese beim Gebrauch leicht schwarz, was durch die im Aluminium enthaltenen Verunreinigungen verursacht wird (über ihre Reinigung s. o.). Die bei der Herstellung dieser Gebrauchsartikel sich ergebenden Aluminiumblechabfälle werden ausschließlich auf Aluminiumbronzefarben (s. Bronzefarben) durch mechanische Zerkleinerung verarbeitet. Jedoch ist die Herstellung derselben wegen der leicht auftretenden Aluminiumstaubexplosionen nicht ungefährlich. Das so gewonnene feine Aluminiumpulver dient für lithographische Zwecke, als Anstrichfarbe, als Zusatz zu Rostschutzfarben, für die Herstellung von Explosivstoffen (s. d.), wie z. B. Ammonal, und in der Feuerwerkerei (s. d.). Aluminium dient ferner für die Herstellung von Apparaten für die chemische Industrie und Spiritusindustrie, die zusammengeschweißt werden, da noch kein wirklich brauchbares Aluminiumlot aufgefunden ist. Auch für den Aluminiumdruck (s. Reproduktionsverfahren) wird Aluminiumblech benutzt.

Infolge des jetzigen billigen Aluminium- und des hohen Kupferpreises wird es ferner schon an Stelle von Kupfer für elektrotechnische Zwecke, speziell für elektrische Leitungsdrähte benutzt.

Bei einer Leitungsfähigkeit von 60% ist der für Aluminium erforderliche Querschnitt zwar 1,66 mal größer als bei Kupferdraht von gleicher Leitungsfähigkeit; wegen des Verhältnisses der spezifischen Gewichte von 2,68 zu 8,93 beträgt aber das für eine Aluminiumleitung erforderliche Gewicht nur 50% einer Kupferleitung von gleichem Leistungsvermögen. Kupfer- und Aluminiumleitungen kommen daher gleich im Preise, wenn 1 kg Aluminiumleitung doppelt soviel kostet wie 1 kg Kupferleitung; sind aber, wie es jetzt der Fall ist, Aluminium und Kupfer ungefähr gleich teuer, so ergibt sich eine sehr erhebliche Preisersparnis bei Verwendung von Aluminium. Außerdem bietet die Verwendung von Aluminiumleitern infolge ihres nur halb so großen Gewichtes den Vorteil, daß Masten,

Träger und Isolatoren weniger beansprucht werden; die Bruchfestigkeit von Aluminiumdraht ist allerdings geringer als die des Kupferdrahtes; dieser Mangel wird aber, da die Aluminiumleitungen einen doppelt so großen Querschnitt erhalten, hierdurch mehr als ausgeglichen. Hinsichtlich des Verhaltens gegenüber den Witterungseinflüssen haben sich die Aluminiumleitungen bewährt; besonders gerühmt wird, daß sich an ihnen nasser Schnee bei weitem nicht so anhängt wie an den Kupferleitungen, wodurch sich die Gefahr des Reißens infolge der ungewöhnlichen Belastung sehr verringert. Die anfänglichen Schwierigkeiten des Verbindens der Kabelenden wegen des Mangels eines leicht anwendbaren Lotes sind jetzt durch mechanische Verbindungen verschiedener Konstruktion vollkommen überwunden.

Hingewiesen sei auch auf die Verwendung als Reduktionsmittel für organische Substanzen, die von WISLICIENUS und KAUFMANN (*B.* 28, 1323 [1896] und *J. pr. Ch.* 54, 18 [1896]) vorgeschlagen wurde, aber keine praktische Anwendung fand. Hierzu wird sog. amalgamiertes Aluminium benutzt, das durch Behandeln von Aluminiumgries mit Quecksilberchlorid hergestellt wird (vgl. Reduzieren). Das gleiche Prinzip liegt übrigens einigen neueren Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Aluminium zugrunde (vgl. darüber Wasserstoff).

Interessant ist auch, daß es gelingt, mit einem Aluminiumgriffel auf Glas zu schreiben, wobei festhaltende Überzüge aus Aluminium entstehen. In neuerer Zeit endlich ist es DREUTHLY gelungen, Aluminium zu dünnen Folien auszuwalzen, die vorteilhaft an Stelle der Zinnfolien zum Einwickeln von Schokolade, Zigarren etc. dienen, völlig bleifrei und daher auch ungiftig sind.

### Statistik.

Nachstehend soll eine Übersicht über die Gesellschaften gegeben werden, die gegenwärtig Aluminium herstellen. Von den französischen Gesellschaften ist zu erwähnen: SOCIÉTÉ ELECTROMÉTALLURGIQUE FRANÇAISE, 15 000 000 Frs. Aktienkapital, 65000 *PS*; Fabriken in Froges, la Prace, la Saussaz bei St.-Michel-de-Maurienne und Argentières-la-Bessée. — COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS 10 500 000 Frs. Aktienkapital, 40000 *PS*; Fabriken in Calypso, Saint-Felix, St.-Jean-de-Maurienne.

SOCIÉTÉ D'ELECTROCHIMIE 6 000 000 Frs. Aktienkapital, 10000 *PS*; fabrizierte neben Aluminium auch Chlorat, ebenso die SOCIÉTÉ DES FORCES MOTRICES ET USINES DE L'ARVE 4 000 000 Frs. und 13000 *PS*, und SOCIÉTÉ DES PRODUITS ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROMÉTALLURGIQUES DES PYRÉNÉES 12000 *PS*. — Die ALUMINIUM-INDUSTRIE-A.-G.-NEUHAUSEN, 31 000 000 Frs. Aktienkapital und ca. 74000 *PS* besitzt Fabriken in Neuhausen, Rheinfelden, Lend-Gastein, Lend-Rauris und Chippis (Schweiz).

In Amerika besitzt die ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA 80 000 000 M. Aktienkapital; die Werke am Niagara-fall 50000 *PS*, die Fabrik Masséna 40000 *PS*, und die in Canada 8000 *PS*. — Des ferneren ist die BRITISH ALUMINIUM COMPANY 11 000 000 M. mit Fabriken in Foyers und Kinlochleven in Schottland und am Stangfjord in Norwegen, die ALUMINIUM CORPORATION sowie die ANGLO-NORWEGIAN-ALUMINIUM COMPANY, 3 200 000 M. und 14000 *PS*, mit der Fabrik von Otterdal bei Kristiansand zu erwähnen.

In Italien endlich besteht die SOCIETÀ ITALIANA PER LA FABBRICAZIONE DELL'ALUMINIO, 2 400 000 M. und 5000 *PS*, mit einer Fabrik in Busso.

Im ganzen dürften also 335000 *PS* für die Aluminiumfabrikation zur Verfügung stehen, von denen vielleicht zwei Drittel wirklich ausgenutzt werden.

Produktion: Die Aluminiumproduktion war von 1854–1882 ausschließlich auf Frankreich beschränkt, das in dieser Zeit 27,20 *t* herstellte. Im Jahre 1883 begannen die Vereinigten Staaten sehr geringe Mengen (0,04 *t*) und 1885 Deutschland (10 *t*) und England (1,0 *t*) Aluminium herzustellen. Die deutsche Aluminiumfabrikation hörte aber 1889 wieder auf, dafür wurde aber 1890 in der Schweiz (40,5 *t*) die Fabrikation aufgenommen.

Der Preis des Aluminiums betrug:

im Jahre 1854 . . . .	M. 2400
"   "   1855 . . . .	"   1000
"   "   1856 . . . .	"   300
"   "   1857 . . . .	"   240

im Jahre 1859 . . . .	M. 160
"   "   1864 . . . .	"   160
"   "   1878 . . . .	"   105
"   "   1884 . . . .	"   82

## Aluminium.

Produktion und Preise bis 1912 sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich, die den statistischen Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT Frankfurt a. M. entnommen sind. Im Jahre 1913 soll die Produktion in Amerika 70000 t und in Europa 50000 t betragen (*Ch. Ztg.* 37, 259 [1913]), jedoch sind diese Zahlen bestimmt viel zu hoch gegriffen.

Produktionsland	1885	1887	1889	1891	1893	1895	1897	1899	1901
	Aluminium in metrischen Tonnen								
Vereinigte Staaten . . . . .	0,3	8,1	21,6	76,1	133,6	411,86	1814	235,9	3000
Schweiz . . . . .	—	—	—	168,7	437,5	650	800	1600	2500
Frankreich . . . . .	—	2	128	30	137	360	470	1000	1520
England . . . . .	1	1	34,5	52,5	—	—	310	550	540
Durchschnittspreis in Mark für 1 kg . . . . .	74	70	38	8	5	3	2,50	2,20	2

### Übersicht über die Weltproduktion von Aluminium.

Produktionsland	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912
	Aluminium in metrischen Tonnen										
Vereinigte Staaten . . . . .	3300	3400	3900	4500	6000	8000	6000	13200	16100	18000	18000
Kanada . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	2800	3500	4000	8300
Deutschland . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Österreich-Ungarn . . . . .	2500	2500	3000	3000	3500	4000	4000	5000	8000	8000	12000
Schweiz . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Frankreich . . . . .	1400	1600	1700	3000	4000	6000	6000	6000	9500	10000	13000
England . . . . .	600	700	700	1000	1000	1800	2000	2800	5000	5000	7500
Italien . . . . .	—	—	—	—	—	—	600	800	800	800	800
Norwegen . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	600	900	900	1500
Insgesamt ca. . . . .	7800	8200	9300	11500	14500	19800	18600	31200	43800	46700	61100
Durchschnittspreis in Mark für 1 kg . . . . .	2,35	2,35	2,35	3,50	3,50	3,50	1,75	1,35	1,45	1,20	1,50
Wert der Produktion in 1000 Mark . . . . .	18300	19300	21900	40300	50800	69300	32600	42100	63500	56000	91600

NB. Die Produktionsziffern sind von sachverständiger Seite geschätzt, da die Werke es ablehnen, Angaben über die Höhe ihrer Produktion zu machen.

### Übersicht über den Verbrauch von Aluminium (Schätzung).

Verbrauchsland	1902	1903	1904	1905	1906	1907 <sup>1</sup>	1908 <sup>2</sup>	1909	1910	1911	1912
	Aluminium in metrischen Tonnen										
Vereinigte Staaten . . . . .	3500	3400	3900	4300	5600	5000	5000	15500	21650	22000	28000
Frankreich . . . . .	700	1000	1100	2100	2600	3000	3500	5000	5400	5000	6000
England . . . . .	600	700	700	1000	1000	1800	2000	2000	2700	3000	4000
Italien . . . . .	—	—	—	—	—	—	500	800	900	900	1000
Deutschland, Österreich-Ungarn, Schweiz, Rußland, übrige Länder . . . . .	3000	3100	3600	4100	5300	5000	6000	12000	13500	17000	22100
Zusammen . . . . .	7800	8200	9300	11500	14500	14800	17000	35300	44200	47900	61100

**Literatur:** B. NEUMANN, Die Metalle. Halle 1904. — RICHARDS, Aluminium. 1896. — W. BORCHERS, Elektro-Metallurgie, Leipzig 1903. — A. NEUBURGER, Handb. d. Prakt. Elektrometallurgie, München 1907. — ALUMINIUM-INDUSTRIE A.-G. NEUHAUSEN, Aluminium und Aluminiumlegierungen. — F. WINTERER, Die Aluminiumindustrie. Braunschweig. — A. MINET, Die

<sup>1</sup> Ausfuhr.

<sup>2</sup> In den Jahren 1907 und 1908 überstieg die Produktion erheblich den Verbrauch, so daß Ende 1907 sowohl als auch Ende 1908 große Vorräte auf den Werken angesammelt waren.

<sup>3</sup> Lt. U. S. Geological Survey.

Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. Halle. – G. FLUSIN, *L'industrie de l'aluminium*. La Houille blanche, 1911, 263f.; vgl. auch *Z. Elektrochem.* 18, 171 [1912]. – F. HABER, *Z. Elektrochem.* 8, 1, 26, 607 [1902]. – E. NEUMANN, *Z. Elektrochem.* 16, 230 [1910].

L. Drouilly.

**Aluminium-Blitzlicht** s. Photographie unter Blitzpulver.

**Aluminiumbronze** (Kupfer-Aluminiumlegierung) enthält:

1. Kupferreiche: 90,0–95,0% Kupfer, 5,0–10,0% Aluminium, dient zur Herstellung von Maschinenteilen (Lagerschalen), Schiffsbeschlägen, Waffenteilen und einigen Kunst- und Gebrauchsgegenständen.

2. Aluminiumreiche: 94–97% Aluminium, 3–6% Kupfer. Hauptverwendungszweck: Küchengeräte, Flaschen, Filtrierapparate. Oberhoffer.

**Aluminiumferrosilicium** ist eine Legierung mit 39,48% Aluminium, 36,26% Eisen, 23,52% Silicium. Sie dient zur Desoxydation bei der Eisenherstellung.

**Aluminiumhaltige Bronze** ist eine Spezialbronze und demnach eine Kupfer-Zinn-Aluminiumlegierung, doch dient das Aluminium lediglich zur Desoxydation und ist in diesen Bronzen nur bis zu einem Höchstgehalt von 0,4% enthalten. Höhere Gehalte verschlechtern die Festigkeitseigenschaften. Oberhoffer.

**Aluminium-Messing** wird in den Haupttypen verwendet:

	Kupfer	Zink	Aluminium
I . . . . .	68–70	31–27	1–3
II . . . . .	64–66	33–30	1–4
III . . . . .	58–61	40,5–37,5	0,3–1,5

und dient zur Herstellung von Torpedo- und Unterseebootteilen und insbesondere zur Herstellung von Schiffsschrauben und Blechen, ferner von Nieten, Bolzen, Achsen u. s. w. häufig als Ersatz für Mangan-Messing. Oberhoffer.

**Aluminiumnitrid**  $AlN$  ist eine Aluminiumstickstoffverbindung, deren Existenz zuerst von BRIEGLEB und GEUTHER (*A.* 123, 228 [1862]) konstatiert wurde. MALLET (*Soc.* 30, 349 [1876]) gelang es, aus einem Gemenge von Aluminium, Aluminiumcarbid und Aluminiumnitrid vom letzteren etwa 0,0374 g zu extrahieren und für diesen Körper die Formel  $AlN$  und seine wesentlichsten Eigenschaften, so die Zerlegung durch Alkali in Ammoniak und Aluminiumoxyd und die Zersetzung beim Erhitzen an der Luft in Aluminiumoxyd und freien Stickstoff, festzustellen.

FRANCK und ROSSEL (*Ch. Ztg.* 38, 21 [1896]; 34, 263 [1897]) erhielten durch Erhitzen eines Gemenges von Aluminiumpulver und gepulvertem Calciumcarbid eine stickstofffreie Masse. CAMILLE MATIGNON, C. ZENGHELIS (*C. r.* 130, 698 [1900]); *Z. Elektrochem.* 9, 698 [1903]) beobachteten, daß Aluminiumpulver, in einem Tiegel bei Luftzutritt hocherhitzt, sich teilweise mit Stickstoff zu Aluminiumnitrid verbindet.

**Darstellungsweisen:** A) Durch Vereinigung von Aluminium mit Stickstoff: FICHTER mit ALBER lehren uns zwei Darstellungsarten. Über diese berichtet FICHTER (*Z. anorg. Ch.* 54, 322 [1907]):

Ein Gemenge von 32 g Aluminiumbronze und 1,5 g Ruß. Letzterer dient zur Auflockerung und ist unter allen Zusätzen, die ich probiert habe, der wirksamste. Man erhitzt in einem bedeckten Tiegel am Gebläse zum lebhaften Glühen. Dann öffnet man den Deckel und beobachtet eine glänzende Feuererscheinung, die sich durch den ganzen, bald weißglühend strahlenden Tiegelinhalt hinzieht, ohne weitere Wärmezufuhr von außen. Nach Beendigung der Reaktion findet sich oben im Tiegel eine Schicht von weißen verfilzten Nadelchen von Tonerde und darunter graublaue kristallinische Massen von hochprozentigem Aluminiumnitrid, die in den Spalten und Ritzen von Tonerdennadelchen überzogen und im Innern gelegentlich von Aluminiumcarbidkugeln durchsetzt sind. Im Durchschnitt weist der Tiegelinhalt etwa 20% Stickstoff auf. In den ausgeuchten graublauen Massen habe ich 29,7% Stickstoff, entsprechend 78,2% Aluminiumnitrid, gefunden, neben etwa 12,5% unverändertem Aluminium und kleinen Mengen von Aluminiumcarbid und den Verunreinigungen der Aluminiumbronze.

Aber reines Aluminiumnitrid kann so nicht erhalten werden, dazu muß der Sauerstoff ausgeschlossen sein. Nach mannigfaltig variierten Versuchen ist folgende einfache Darstellungsmethode als die beste erkannt worden. Entfettete und getrocknete Aluminiumbronze wird im Nickelrohr im HERAEUS-Ofen in einem Stickstoffstrom erhitzt. Bei 720–740° setzt eine lebhafte Reaktion ein. Wenn man das stromabwärts gelegene Ende der Röhre verschließt, so findet dennoch ein rasches Einströmen von Stickstoff statt, und man beobachtet im Rohr, dort wo der Stickstoff das Aluminiumpulver trifft, ein Aufleuchten, eine Steigerung der Temperatur, ein Anzeichen für den exothermen Verlauf der Reaktion. In der Tat kann man nach Beginn der lebhaften Stickstoffabsorption den Heizstrom unterbrechen, ohne daß das Gas irgend langsamer verschluckt würde. Erst bei Abkühlung gegen 600° herunter kommt die Reaktion zum Stillstand.

Mit kompakten Aluminiumstücken resp. mit geschmolzenen Aluminiumtropfen im Rohr oder durch Einblasen von Stickstoff in geschmolzenes Aluminium erhält man nur unvollkommene, auf die Oberfläche beschränkte Nitridbildung. Mit dem feinen Metallpulver aber geht die Reaktion sehr rasch; 6 g Bronzepulver wurden im Stickstoffstrom nur 2 Minuten lang auf 750° erhalten und wiesen nach der Abkühlung einen Stickstoffgehalt von 26% auf.

In der Regel gelingt es nicht, in einer Operation alles freie Aluminium an Stickstoff zu binden. Denn das Nitrid backt zusammen und hüllt unverändertes Metall ein. Pulvert man aber die Masse noch einmal durch und behandelt sie von neuem mit Stickstoff, so vollzieht sich die Umwandlung quantitativ. Die Analyse eines derartigen Produktes ergab:

Berechnet für $AlN$	Gefunden
Al 65,92	64,54 %
N 34,08	33,13 "
Si —	0,48 "
Fe —	0,93 "

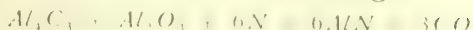
Eine sehr hübsche Methode, krystallinisches Nitrid herzustellen, zeigt ALBER (*Öst. Ch. Ztg.* 1913, 105). In einem bedeckten Tiegel wird ein Gemenge von 50 g entfetteter und getrockneter Aluminiumbronze mit 3 g Ruß über dem Gebläse erhitzt. Durch ein im Deckel befindliches Loch ist ein Kohlerohr bis auf den Boden des Tiegels eingeschoben. Sobald der Tiegel dunkelrot geworden, erhitzt man seinen Boden kräftig mit kleiner Gebläseflamme und beginnt mit der Stickstoffzufuhr. Es findet an der Stickstoffeintrittsstelle eine kräftige Verbrennung des Aluminiums im Stickstoff statt, die sich durch die ganze Masse ohne weitere Wärmezufuhr von außen fortsetzt. Die entwickelte Hitze ist so stark, daß Aluminium in Dampfform entweicht und an der Oberfläche in Form einer blendendweißen Stichflamme verbrennt.

B) Mit Hilfe von Aluminiumcarbid ( $Al_4C_3$ ). Diese von SERPEK (*D. R. P.* 181991, 181992 und 216748) herstammende Methode besteht darin, daß pulverförmiges Aluminiumcarbid bei erhöhter Temperatur im Stickstoffstrom in Aluminiumnitride übergeht. Nach der im *D. R. P.* 181991 veröffentlichten Beschreibung verläuft die Reaktion zwischen Carbid und Stickstoff außerordentlich heftig innerhalb kürzester Frist.

Zusätze wie Kohle, Chlorwasserstoff, schweflige Säure sowie tonerdehaltige Massen erleichtern nach den *D. R. P.* 181992 und 183702 in hervorragendem Maße die Stickstoffbindung. Eine katalytische Beschleunigung erfährt der Nitridbildungsprozeß durch die Gegenwart von Eisen, Kupfer und Aluminiumchlorid (*D. R. P.* 235213). Auch metallisches Aluminium selbst kann mit Erfolg als Beimischung zum Carbid benutzt werden (*D. R. P.* 235669, 206588, 231886).

Die außerordentlich hohen Temperaturen jedoch, die alle die genannten Umsetzungen erforderten, boten der technischen Durchführung erhebliche Schwierigkeiten. Ein wesentlicher Fortschritt war daher in der Feststellung zu erblicken, daß die Nitridbildung, auch ohne die Isolierung des Carbids, aus Tonerde, Kohle und Stickstoff, u. zw. bereits bei Hitzegraden von 1300–1400° gelingt, wenn man das Reaktionsgemenge in besonderer Weise mit feurigflüssigem Eisencarbid in Berührung bringt (*D. R. P.* 116746). Dieses Verfahren, so wichtig es theoretisch und namentlich hinsichtlich der niederen Reaktionstemperatur erscheinen mochte, fand im Großbetriebe mit Rücksicht auf die außerordentlich großen Schwierigkeiten im Bau von Anlagen mit kontinuierlichem Betrieb keine Anwendung.

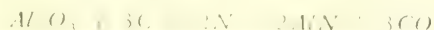
Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



C) Technische Methode: Durch Erhitzen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Stickstoff.

Die von MEHLER (*D. R. P.* 88000), WILSON (*E. P.* 21 und 755 [1892]), CHALMOR (*A. P.* 741306) angegebene allgemeine Methode, Metalloxyde durch Kohle in der Hitze des Lichtbogens zu reduzieren und durch Einblasen von Stickstoff aus den freigewordenen Metallen Nitride zu bilden, führt nicht zum Ziele, da keines der bekannten Metallnitride in der Temperatur des Lichtbogens beständig ist. Man erhält auf diese Weise beim Behandeln von Tonerde und Kohle im Lichtbogen und überhaupt bei Temperaturen über 2000° geschmolzene Massen, die der Hauptsache nach aus Carbid und geschmolzener Tonerde bestehen und nur geringe Mengen von Stickstoff enthalten.

SERPEK (*D. R. P.* 224628) fand, daß sich die Reaktion im Sinne der Gleichung



schon bei einer Temperatur<sup>1</sup> durchführen lasse, bei der in Abwesenheit von Stickstoff eine Reduktion der Tonerde durch Kohle ebensowenig wie ein Schmelzen der Tonerde eintreten würde. Diese Reaktion läßt sich sehr bequem in einem elektrischen Kohlerohr durchführen (Abb. 98). Das Rohr, das beispielsweise eine Länge von 400 mm, einen äußeren Durchmesser von 26 mm und inneren von 20 mm besitzt, wird nahe seinen beiden Enden zwischen je zwei sich an das Kohlerohr anpassende Kohleköpfe eingeklemmt. Die Kohleköpfe werden an den elektrischen Strom angeschlossen. Das Kohle-

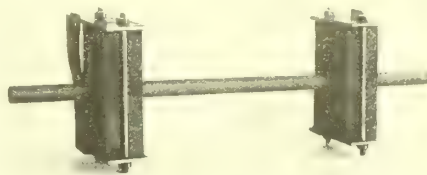
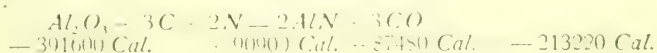


Abb. 98.

rohr dient zur Aufnahme der Tonerde-Kohle-Mischung. Nachdem man an den beiden Längsseiten je eine Asbest- oder Eternitplatte angebracht hat, füllt man den so gebildeten Hohlraum mit einem Wärmeisolator bis einige Zentimeter über dem Kohlerohr. Als Wärmeisolator kann vorteilhaft kleinstückige Holzkohle oder Petrolkoks dienen. Mit einem elektrischen Strom von etwa 20 Volt und 150–200 Ampère erreicht man Temperaturen von 1400–2000°, gemessen mit dem WANNERpyrometer. Mittels eines gebohrten Kautschukpfropfens setzt man für die Stickstoffzufuhr ein T-Rohr ein, das an seinem äußeren Ende mit einem Schauglas versehen ist, durch welches man während der Erhitzungsoperation zur Bestimmung der Temperatur mittels des Pyrometers auf die Substanz visieren kann.

In einem solchen Ofen beginnt die Nitridbildung bei 1600° und wird erst bei 1700° energisch. Im heißesten Teile des Rohres findet eine starke Diffusion nach innen und außen statt, wodurch der Stickstoff mit viel Kohlenoxyd und selbst Kohlensäure verunreinigt wird. Die Anwesenheit von Kohlenoxyd ist aber hinderlich für die rasche Durchführung der Nitridreaktion unterhalb 1600°.

<sup>1</sup>Nach den Angaben von Jos. W. RICHARDS (*Ch. Ztg.* 37, 1331 [1913]) gelten für die Nitridherstellung folgende Gleichungen:



Die Stickstoffreaktion ist also stark endothermisch und tritt dementsprechend unter 1500° nicht in merklicher Menge ein. Abgesehen von allen Wärmeverlusten absorbiert die Reaktion selbst 213220 Cal., was 248 kW-St. für 82 kg oder ungefähr 1/3 Kilowattjahr für 1 t Aluminiumnitrid ausmacht. Im praktischen Betriebe wird der Verbrauch sich natürlich bedeutend höher stellen.

Kann man jedoch die Widerstandsöfen in einen hermetisch verschließbaren Kasten ein, wie es die Abb. 99 und 100 zeigen, so tritt die Bildung schon bei Temperaturen von  $1450^{\circ}$  ein und wird bei  $1500-1550^{\circ}$  sehr energisch. Für Versuche unterhalb von  $1520^{\circ}$  kann man sich eines Ofens nach Abb. 98 bedienen, wenn man in das Innere des Köhlerohres ein Porzellanrohr einsetzt, wodurch die eben erwähnte Diffusion ausgeschlossen wird.

Die Nitridbildungstemperatur kann durch verschiedene Zusätze zur Tonerde herabgesetzt werden. Die beste Wirkung zeigt ein Zusatz von Eisen. Deshalb läßt sich die Tonerde im roten Bauxit besonders leicht in Nitrid umwandeln. Eine Anzahl Zusätze zur Erniedrigung der Temperatur hat die *BASF* (*D. R. P.* 243839) angegeben. Sehr gute Wirkung zeigt ein selbst geringer Zusatz von Wasserstoff zum Stickstoff, und es gelingt so, eisenhaltige Tonerde schon bei  $1250^{\circ}$  in Nitrid umzusetzen (*F. P.* 448924 und 450140).



Abb. 99.

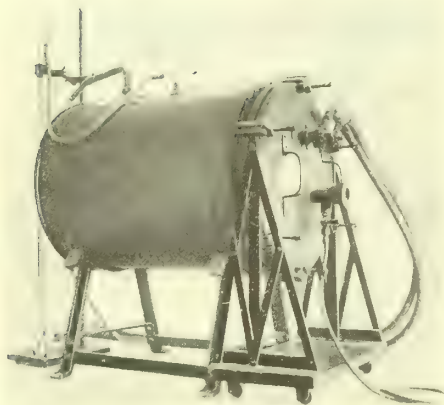


Abb. 100.

Alle diese Katalysatoren, mit Ausnahme des Eisens, erniedrigen nur die Reaktions-temperatur, erhöhen aber nicht die Geschwindigkeit der Reaktion. Für die Fabrikation im Großbetriebe kommt aber nur eine rasche Methode in Betracht. Deshalb wendet *SERPEK* die Temperatur von  $1600^{\circ}$  an, bei welcher die Reaktion besonders bei eisenhaltigem Bauxit und selbst bei Verwendung von Generatorgas im Großbetriebe praktisch rasch genug verläuft.

Der Bau der zur Herstellung des Nitrides erforderlichen Öfen, deren Ausmessungen ganz gewaltige waren, erfuhr im Laufe weniger Jahre eine Reihe wichtiger Änderungen. Ausgehend von dem Prinzip der räumlich getrennten Vorwärmung der Tonerde wie des Reduktionsmittels (*D. R. P.* 236044) wurden zur Durchführung des Prozesses zwei übereinander liegende Drehöfen angeordnet (*D. R. P.* 239909). Im oberen schwach geneigten Ofen wurde der rohe Bauxit calciniert, im unteren erfolgte nach vorhergehender Mischung mit Kohle die Stickstoffbindung.

Diese Anordnung ist sodann dadurch vereinfacht worden, daß der untere Drehofen verlängert und der obere durch einen Turm ersetzt wurde, in welchen Retorten zur Aufnahme der fertigen Tonerde-Kohle-Mischung eingebaut waren. Um die Retorten herum wurden die kohlenoxydreichen Abgase des Prozesses verbrannt und auf diese Weise das Bauxit-Kohle-Gemenge vorgewärmt.

Auch diese Herstellungsweise ist jetzt verlassen, und heute geschieht die „Nitridfabrikation in großen Drehöfen“ (*D. R. P.* 239909) von 60–80 m Länge und 3–4 m Durchmesser (Abb. 101). Der Nitridrehofen ist ähnlich konstruiert wie die bekannten Zementdrehöfen, nur geschieht bei ersterem die Erhitzung nicht am Ende wie beim letzteren, sondern erst gegen die Mitte des Rohres und wird elektrisch durchgeführt (*D. R. P.* 238340 und 240403). *SERPEK* hat für den elektrischen Teil des Ofens verschiedene Konstruktionen vorgeschlagen,

die in einer Reihe von Patenten teils SIEPPEL, teils der SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES NITRURES geschützt worden sind. Das *D. R. P.* 204403 betrifft einen federnden Schleifkontakt, welcher als Stromzuführungsteil dient, während in den *D. R. P.* 244651, 246331, 246931, 246932, 248054, die Herstellung von elektrischen Heizwiderständen verschiedenster Bauart beschrieben wird. Diese Widerstandskörper laufen im allgemeinen in radialer Richtung quer durch den Drehofen, wobei der im Lichten liegende Teil den geringsten Querschnitt besitzt, damit besonders dieser hoch erhitzt wird und die Wärmeverluste



Abb. 101

gering sind. Schließlich ist man jedoch zu der möglichst einfachen Beheizung übergegangen, die darin besteht, daß das Bauxit-Konlegemisch selbst in den Strom eingeschaltet und demnach direkt durch den durchgehenden elektrischen Strom erhitzt wird. Die Konstruktion des elektrischen Teiles ist in Abb. 102 dargestellt. *A* und *B* sind mächtige Kohleköpfe, die selbst aus robusten Kohleelektroden zusammengefügt werden. Zwischen diesen Köpfen, die je nach der verfügbaren Stromspannung 5–8 m weit voneinanderstehen, ist das Material dem Stromdurchgang ausgesetzt und wird dort auf die gewünschte

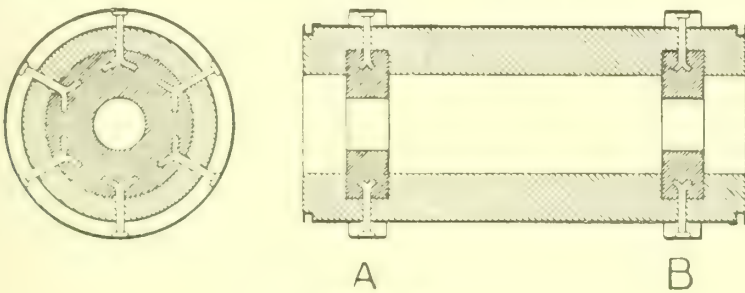


Abb. 102

Temperatur erhitzt. Die Neigung des Ofens beträgt ca.  $11\frac{1}{2}\%$ , und die Drehung des Rohres wird so geregelt, daß die Substanz etwa 1 Stunde braucht, um den elektrischen Teil des Ofens zu durchwandern. Das aus der elektrischen Zone hervorgehende Nitrid kühlt sich an dem ihm entgegenströmenden Gase ab, dieses erwärmend, so daß das Nitrid dem Ofen kalt entnommen werden kann, während die Gase glühend in den Reaktionsraum eintreten. Dem letzteren entströmt nach der Reaktion ein Gas, das 60–70%  $CO$  enthält, es kühlt sich an der ihm entgegenkommenden Mischung, diese erwärmend, ab und wird schließlich verbrannt, um die Mischung vorzuheizen, resp. im obersten Teile des Ofens die Tonerde (Bauxit) zu calcinieren. Die Ofen werden für 2000–8000 KW. bei Betriebsspannungen von 200–250 Volt gebaut.

Um die Leitfähigkeit der Masse im Reaktionsraum zu erhalten, müssen der Mischung ca. 30% Kohle mehr zugesetzt werden, denn das Nitrid selbst ist auch bei hoher Temperatur ein schlechter elektrischer Leiter. Der Überschuß der Kohle wird dem Nitrid durch Einblasen von Luft in den Ofen entzogen, wobei gleichzeitig das für den Prozeß benötigte Generatorgas erzeugt wird.

Die Ausfütterung des Ofens geschieht im heißesten Teil mittels Nitrids, das in kristallisierter Form speziell für diesen Zweck hergestellt wird in Öfen, die nach Abb. 6 konstruiert sind. Um einen aus Kohlesegmenten aufgebauten Heizwiderstand wird das Gemisch von reiner Tonerde und Kohle in körniger Form auf hohe Temperatur erhitzt. Gleichzeitig bläst man durch eine Anzahl Kohlerohre in das Innere des Ofens, bis knapp an den Widerstand, Generatorgas ein. Es bildet sich nach einigen Stunden der ganzen Länge nach, etwa 10–30 cm vom Heizwiderstand

entfernt, eine 20–40 cm dicke Kruste von kristallisiertem Aluminiumnitrid. In den gebildeten Hohlraum kann neue Mischung eingetragen werden, die rasch in Nitrid umgewandelt wird.

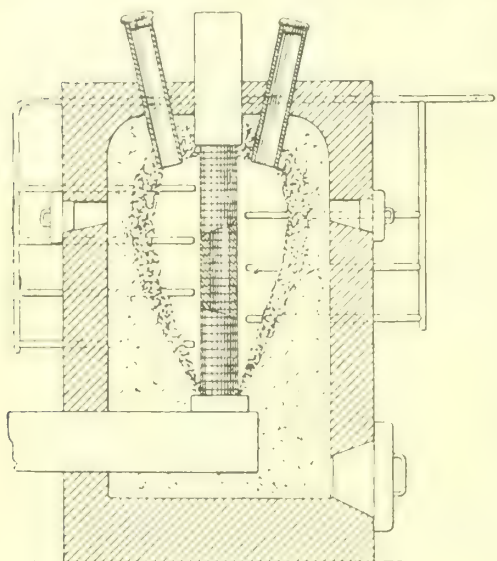


Abb. 103.

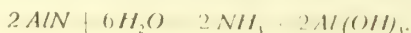
Eigenschaften: Das bei niedriger Temperatur aus Aluminium und Stickstoff hergestellte Nitrid ist im reinen Zustande weiß, ohne Anzeichen von Krystallisation. Das von WOLK (Dissertation Nancy) beschriebene, aus Aluminium und Ammoniak gewonnene graue Nitrid ist unrein, enthält noch freies Aluminium, daher ist die angegebene Analyse unrichtig (SPENGLER, Dissertation Basel). Das im Drehofen erzeugte Nitrid ist feinkörnig und, wenn aus reiner Tonerde erzeugt, kohlefrei und weiß. Das bei höherer Temperatur, in feststehenden Öfen (Abb. 103) hergestellte

Nitrid ist kristallisiert. Dieses Produkt zeigt häufig prächtige grüne und blaue Färbungen. Die Krystalle sind durchsichtig, hexagonal und optisch aktiv. Die bei niedriger und hoher Temperatur erzeugten Nitride unterscheiden sich voneinander durch ihre spez. Gewichte: FICHTERS Nitrid: 2,88, technisches Nitrid 3,18 (SPENGLER, Dissert. Basel, 1913). Das reine Nitrid schmilzt nicht und dissoziiert gegen 2300°. Chemisch sind die nach den oben beschriebenen Methoden erzeugten Nitride vollkommen identisch.

Wasserstoff, Kohle, Bor, Silicium, Phosphortrichlorid, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff sind bei höherer Temperatur ohne Wirkung auf Aluminiumnitrid, Chlor zersetzt es in der Hitze in Aluminiumchlorid und Stickstoff.

Von Bromdampf wird es nur wenig angegriffen. Salzsäure verwandelt es langsam in sublimierendes Aluminiumchlorid und Ammoniumchlorid. Schwefelchlorür greift bei hoher Temperatur Aluminiumnitrid energisch an unter Bildung von Aluminiumchlorid und Stickstoff. Kohlendioxyd oxydiert bei 1200° zu Aluminiumoxyd (SPENGLER, Diss. Basel, 1913).

Ammoniak- und Tonerdeerzeugung: Von technischem Interesse ist die Einwirkung von Wasser auf Aluminiumnitrid. Letzteres wird durch kochendes Wasser glatt in Tonerdehydrat und Ammoniak zerlegt nach der Gleichung:



Diese Reaktion vollzieht sich nach SERPER (*F. P.* 367124 u. 415252, *D. R. P.* 241339) praktisch genügend rasch in mit Rührwerk versehenen Druckautoklaven bei 2–4 *Atm.*, jedoch noch rascher, wenn dem Wasser Alkalialuminat zugesetzt wird, von welchem man nur sehr wenig benötigt, wenn das gebildete Tonerdehydrat als Niederschlag erhalten werden soll. Der Niederschlag, der auch die im Bauxit ursprünglich enthaltenen oder die der Tonerde absichtlich zugesetzten Katalysatoren enthält, wird durch Dekantierung von der Flüssigkeit befreit, am Vakuumfilter zur Entfernung des Alkalis gewaschen und wieder zur Nitridfabrikation verwendet. Das Filtrat, vereinigt mit den Waschwässern, wird zur Zerlegung neuer Mengen von Nitrid benutzt.

Soll die aus der Zerlegung von Nitrid stammende Tonerde im reinen Zustande gewonnen werden, dann wird der Autoklav mit einer etwa 20° *Bé.* starken Natriumaluminatlösung beschickt und das Nitrid mit dieser Lösung bei einem Druck von 2 *Atm.* während 2 bis 2½ Stunden verkocht. Während der Kochoperation wird das Ammoniak abgelassen; es entweicht gasförmig in sehr konz. Zustände und wird direkt auf schwefelsaures Ammoniak oder irgend ein anderes Salz, z. B. auf salpetersaures Ammoniak oder, nachdem es mit Luft vermischt wurde, direkt auf Salpetersäure verarbeitet.

Im Autoklaven findet man eine Flüssigkeit, die sich infolge des Verbrauches von Wasser für die Ammoniakreaktion von selbst konzentriert hat. Die Tonerde ist in dieser Flüssigkeit gelöst, die Lösung wird von den ungelöst gebliebenen Verunreinigungen durch einfaches Dekantieren befreit, worauf aus der Lösung in bekannter Weise die Tonerde in reinster Form gewonnen wird, um der Aluminiumfabrikation zugeführt zu werden. Diese Methode ist eine spezielle Anwendungsart des von BAYER für die Gewinnung von Tonerde aus Bauxit angegebenen Verfahrens (s. Aluminiumverbindungen). SERPER (*D. R. P.* 241339 u. *Öst. Ch. Ztg.* 1913, 105) bezeichnet deshalb diese Methode als BAYER-Nitridprozeß. Dieses Verfahren arbeitet billiger als der BAYER-Prozeß selbst, wenn man die Nebengewinnung von Ammoniak berücksichtigt, auf welche die Kosten für die Stickstoffbindung im Nitrid anzurechnen sind, u. zw. aus folgenden Gründen:

I. Arbeitet der BAYER-Nitrid-Prozeß mit Aluminatlaugen von nur 20° *Bé.* gegen 40° *Bé.* im BAYER-Verfahren. II. Für BAYER-Nitrid genügt ein Druck von 2 *kg* gegen 8 *kg* im BAYER-Verfahren. III. Dauert die Umsetzung im BAYER-Nitridverfahren nur 2–2½ Stunden, im BAYER-Verfahren 8 Stunden. IV. Konzentriert sich die Aluminatlauge im BAYER-Nitridverfahren von selbst auf 40° *Bé.*, so daß die Waschwässer, die aus den Tonerdefiltern ablaufen, zur Verdünnung der starken Aluminatlösung verwendet werden können, wogegen die Waschwässer, die man nach dem BAYER-Verfahren erhält, noch nachträglich konzentriert werden müssen, um sie wieder auf die Stärke von 40° *Bé.* zu bringen.

Die Kosten der Erzeugung von 1 *t* reiner Tonerde stellen sich nach BAYER auf ca. 100 M., nach BAYER-Nitrid auf 50 M., im ersten Falle ohne Berechnung des aufgewendeten Bauxits, im letzten Falle ohne Berechnung des Nitrides.

Pro Kilowattjahr werden nach der Nitridmethode 2 *t* reine Tonerde und gleichzeitig 500 *kg* Stickstoff in Form von Ammoniak gewonnen. Die Selbstkosten von 1 *kg* Ammoniak betragen ungefähr 24 Pf.

Neben SERPER hat sich die BASF mit der Herstellung von Nitriden zum Zwecke der Ammoniakgewinnung beschäftigt.

Nach eingehenden Untersuchungen über die Titan-Stickverbindungen und ihr Verhalten gegen flüssige und feste Oxydationsmittel (*D. R. P.* 204563, 203748,

203750, 204204, 204847, 204475) wurde die Bindung mit Stickstoff an Silicium näher studiert (*D. R. P.* 237436, 236342, 244129, 236892, 241510). Seit dem Jahre 1909 hat die *BASF* auch die Darstellung von Aluminiumnitrid in ihr Arbeitsbereich gezogen sowie für die Gewinnung von Ammoniak und Tonerde aus diesem stickstoffreichen Körper eine Anzahl technischer wichtiger Verfahren gefunden. Durch milde Behandlung von rohem Aluminiumnitrid mit Säuren oder Oxydationsmitteln gelang es, das Nitrid von lästigen Verunreinigungen, wie Carbiden, Siliciden, Phosphiden, zu befreien (*D. R. P.* 237436). Durch bestimmte oxydische Zuschläge zu dem Tonerde-Kohlegemisch, welche ebenfalls mit Kohle und Stickstoff beständige Nitride liefern, wurde eine Erleichterung der Stickstoffbindung erreicht, derart, daß einerseits die Nitridbildung beschleunigt, andererseits die Reaktionstemperatur herabgekrückt wurde (*D. R. P.* 243839).

Die direkte Gewinnung von Ammonsalzen mit Hilfe der auf den Stickstoffgehalt des Nitrides berechneten Menge Säure ist der *BASF* durch das *D. R. P.* 235868 geschützt worden. Die Eigenschaft des Aluminiumnitrids, gegen Säuren weniger widerstandsfähig zu sein als die meisten anderen Nitride, benutzt die *BASF* zur Trennung der Tonerde von ihren Beimengungen, indem sie die Mischnitride mit Säuren oder Basen in beschränkter Menge behandelt (*D. R. P.* 235300). Die Reinigung und Gewinnung der durch Zersetzung des Nitrides gebildeten Tonerde sowie des Ammoniaks ist Gegenstand einer Reihe weiterer Patente der *BASF* (*D. R. P.* 235765, 235766, 236395), auf die im Rahmen dieses Kapitels nicht näher eingegangen werden kann.

Das SERPEK-Verfahren, das sowohl für die billige Herstellung von Tonerde, als auch für die billige Fabrikation von Ammoniak von großer Bedeutung ist, wird teils für die gleichzeitige Gewinnung von reiner Tonerde und Ammoniak, teils nur für den Zweck der Ammoniakfabrikation im großen durchgeführt.

Die *BASF* hat, um unvermeidlichen Patentkollisionen aus dem Wege zu gehen, ihre sämtlichen Patente betreffend die Herstellung von Nitriden sowie die Zersetzung derselben unter Ammoniakbildung auf die Eigentümerin der SERPEK-patente, die SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES NITRURES in Paris, übertragen und dafür Lizenzen zur Ausübung des SERPEK-Verfahrens für sich und einen bestimmten Interessenkreis erhalten.

Die INTERNATIONALE NITRIDGESELLSCHAFT, Zürich, baute im Jahre 1909 die erste Anlage zur Gewinnung von Aluminiumnitrid nach SERPEK in Niedermorschweiler bei Mülhausen. Inzwischen ist die genannte Gesellschaft in der Soc. GÉN. D. NITRURES aufgegangen, und eine Anzahl weiterer Fabriken sind im Bau begriffen, von denen eine in St. Jean de Maurienne in Savoyen 1 t Nitrid pro Stunde erzeugen wird. Die Heizung der elektrischen Widerstandsöfen geschieht mit einem Kraftaufwand von 2500 KW. Eine neuere Anlage wird mit einem Kraftaufwand von 8000 KW. bei einer Betriebsspannung von 200–250 Volt betrieben.

Auch in Norwegen, welches reiche natürliche Wasserkräfte besitzt, beginnt die junge Industrie festen Fuß zu fassen. In Arendal ist eine Fabrik im Bau zur Herstellung von jährlich 40000 t Ammoniumsulfat. In neuester Zeit hat die SOCIÉTÉ D'ALUMINIUM FRANCAISE — die Vereinigung sämtlicher Aluminiumfabriken Frankreichs — gemeinsam mit einer amerikanischen Gruppe die SERPEK-Patente für den Preis von 8 Mill. Fr. und gegen Gewinnbeteiligung von der Société Générale des Nitrures erworben.

Im Jahre 1915 soll eine Anlage zur Fabrikation von Aluminium und Aluminiumnitrid in Whitnay in Nord Carolina mit 85000 PS in Betrieb kommen; des ferner

t eine englische Gesellschaft gegründet mit 25000000 Fr., die in Britisch Indien die Fabrikation von Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Salpetersäure auf Basis des *Al/N*-Verfahrens aufnehmen wird.

**Literatur:** DONATH und FRENZEL, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes, Deutsche, Leipzig 1907. — DONATH und INDER, Die Oxydation des Ammoniakgas zu Salpetersäure und freier Salp. Enke, Stuttgart 1913. — GEMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage, Winter, Heidelberg. — H. GROSSMANN, Die Stickstofffrage, Berlin 1911. — V. HÖLTING, Neuere Verfahren der Ammoniakindustrie, Vortrag im Österreichischen Ingenieur- und Architektenverein am 8. März 1912 (*Ost. Ch. Ztg.* 15, 114). — WILH. KOCHMANN, Deutscher Salpeter, Berlin 1913. — G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. II, Braunschweig 1912. — WILH. RABUS, Kritische Betrachtungen zur Stickstofffrage, Fischer, Leipzig 1907. — O. SERPEK, Über Aluminiumnitrid und das Stickstoffproblem, Vortrag vor dem Verein Österreichischer Chemiker am 4. Februar 1913 (*Ost. Ch. Ztg.* 16, 104). — SPENGLER, Dissertation, Gießen 1913. — LEOP. SPIEGEL, Der Stickstoff, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. — WOLK, Dissertation, Nancy 1910. O. Serpek.

**Aluminiumverbindungen** (s. auch Aluminiumnitrid, Alundum, Permutite, Ton, Ultramarin). Wie lange die Menschheit schon Tonerdeverbindungen technisch verwertet, zeigt uns eine Stelle aus des PLINIUS Historia Naturalis, an der er von der Verwendung von „alumen“ als Beize zum Färben von Geweben spricht.<sup>1</sup> PLINIUS machte noch keinen Unterschied zwischen Eisenvitriol und Alaun, die ja beide dieselbe styptische Wirkung ausüben. Und diese Unkenntnis über das Wesen des Alauns herrschte, bis PARACELSUS die Eigenschaften des Alauns näher studierte und den Eisenvitriol wegen seiner metallischen Base vom Alaun trennte. 1754 zeigte dann MARGGRAF, daß die dem Alaun zugrunde liegende Base nicht mit Kalkerde identisch sei. 1797 stellten CHAPTAL und VAUQUELIN den Alaun endgültig als ein aus schwefelsaurem Kalium und aus Aluminiumsulfat bestehendes Doppelsalz fest. 1827 gewann ØRSTED Aluminiumchlorid aus Tonerdehydrat, und im gleichen Jahre gelang dann WOHLER noch die Gewinnung des elementaren Aluminiums aus Aluminiumchlorid.

Der Alaun, der das ganze Mittelalter hindurch die einzige technisch verwendete Aluminiumverbindung gewesen war, blieb dies auch bis vor einigen Jahrzehnten. Er wurde bis zum 15. Jahrhundert hauptsächlich aus dem Orient nach Europa gebracht. Doch soll schon um 1192 die erste europäische Alaunfabrik auf der Insel Ischia bei Neapel bestanden haben. Große Bedeutung hatten während des ganzen Mittelalters die päpstlichen Alaunsiedereien in Tolfa bei Civita Vecchia, die noch heute in Betrieb sind. Eine ganze Reihe von Päpsten förderte die Alaunwerke, die eine ihrer hervorragendsten Einnahmequellen bildeten, auf eifrigste; so weit ging ihr Interesse, daß einer von ihnen, nämlich PIUS II., persönlich das ganze Verfahren der Alaunbereitung niederschrieb. In Deutschland treffen wir im 16. Jahrhundert bereits mehrere Alaunsiedereien an, so bei Lüneburg, bei Plauen und bei Saalfeld. Von dem technischen Verfahren eines im Beginn des 18. Jahrhunderts in Betrieb genommenen Alaunwerkes bei Freienwalde in der Mark Brandenburg berichtet P. MARTELL (*Ch. Ind.* 35, 2 [1912]). Um 1800 erfreute sich der Lütticher Alaun eines besonders guten Rufes wegen hervorragender Reinheit. Von BLEIBTREU wurden um diese Zeit die Alaunhütten in der Haardt begründet.

Die ganze alte Alaunindustrie ging von zwei Rohstoffen aus, vom Alaunstein (Alunit) oder vom Alaunschiefer. Die Verarbeitung dieser Rohmaterialien gehört heute schon fast ganz der Geschichte an; seit einigen Jahren ist in Preußen und in Böhmen die Förderung von „Alaunerzen“ überhaupt ganz eingestellt worden. Wegen ihrer großen historischen Bedeutung sei die Fabrikation hier kurz geschildert.

<sup>1</sup> PLINIUS, Historia Naturalis 35, 15 [52]: In Cypro candidum et nigrius (alumen), exigua coloris differentia, cum sit usus magna, quoniam inficiendis clare colore lanis candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscis aut obscuris nigrum.

Der Alaunstein ist das Einwirkungsprodukt von vulkanischer schwefliger Säure auf ein *metakristallines* Gestein. Das hervorragendste Vorkommen ist das von Tolfa bei Civita Vecchia. Der Alaunstein enthält schon alle für den fertigen Kalialaun nötigen Bestandteile. Das Material wurde in niedrigen Schmelzöfen von Kalkofenform geröstet, was zwei bis drei Monate erforderte; das geglühte Produkt wurde dann in gemauerten Behältern durch häufiges Befeuchten mit Wasser in einen Brei verwandelt, aus dem man nach einiger Zeit durch heißes Wasser das Kaliumaluminiumsulfat herauslöste. Die Lösung dampfte man bis zum *spez. Gew.* 1,14 ein und überließ sie dann der freiwilligen Krystallisation. Die Krystalle wurden nochmals gelöst, wobei ein feiner roter Schlamm von Eisenoxyd zurückblieb; dann dampfte man wieder ein und erhielt so den „kubischen“ oder „römischen“ Alaun, der sehr rein war.

Das zweite Material, das in Betracht kam, ist der Alaunschiefer. Dies ist ein dem Tonschiefer ähnliches, Ton, fein verteilten Schwefelkies, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat enthaltendes Gestein. Die ihm nahestehende Alaunerde hat fast die gleiche chemische Zusammensetzung und unterscheidet sich nur durch ihre lockere, erdige Beschaffenheit von dem Alaunschiefer. Der wesentliche Unterschied beider Materialien gegenüber dem Alaunstein liegt darin, daß sie beide keine oder doch bei weitem keine ausreichende Menge Kaliumsalz enthalten. Dieses mußte also bei der Darstellung zugesetzt werden. Man arbeitete etwa folgendermaßen: Das zunächst einmal geröstete Erz wurde zur Verwitterung durch die Atmosphären ein bis zwei Jahre an freier Luft in Halden gelagert. Hierbei entsteht aus dem Eisenkies Eisensulfat und freie Schwefelsäure. Diese beiden wirken langsam zersetzend auf den Ton ein, wobei sich schwefelsaure Tonerde und ein basisches Eisensulfat bilden. Nach der Verwitterung wurden die Erze einer zweiten Röstung unterworfen und dann das entstandene Tonerdesulfat ausgelaugt. Die ev. durch Gradieren angereicherte Lauge wurde nun eingedampft, die Hauptmenge des vorhandenen Eisenvitriols zur Krystallisation gebracht und dann durch Zusatz eines Kaliumsalzes der Alaun ausgefällt.

Es ist verständlich, daß man zuerst mit der Verarbeitung von solchen Rohmaterialien begann, die alle drei oder doch zwei Bestandteile des gewünschten Kalialauns schon im rohen Zustand enthalten. Mit dem Anwachsen des Bedarfes an Tonerdepräparaten und der Vervollkommnung der chemischen Arbeitsmethoden aber wurde es wichtiger, von einem reichlich zu Gebote stehenden Rohstoff auszugehen, als von einem, der sich in seiner Zusammensetzung dem darzustellenden Produkt schon am meisten näherte; d. h., man suchte an Stelle des verhältnismäßig seltenen Alunits und Alaunschiefers häufiger vorkommende Materialien zu verwenden. Hier boten sich nun Kryolith, Ton und andere Silicate und endlich Bauxit dar; auch Phosphate wurden zur Darstellung von Tonerdeverbindungen benutzt (*Ch. Ztrbl.* 1906, I, 1710), doch gewann dieses Material nur ganz geringe Bedeutung. Alle diese Rohstoffe enthalten vom Endprodukt, dem Alaun, nur das Aluminium. Schwefelsäure und Kalium treten erst bei der Fabrikation hinzu.

Kryolith wurde früher von Grönland viel nach Europa importiert zur Darstellung von Tonerdeverbindungen. Jetzt ist er für diese Verwendung schon lange zu teuer geworden, und seit Beginn der Achtzigerjahre des letzten Jahrhunderts wird in Europa kaum mehr Kryolith auf Tonerde verarbeitet. In den Vereinigten Staaten (O. N. WITT, *Ch. Ind.* 1894, 75) liegen in diesem Punkte die Verhältnisse zum Teil anders. Die größte Fabrik für Tonerdeverbindungen in den Vereinigten Staaten, die PENNSYLVANIA MANUFACTURING SALT CO. in Natrona, bezieht infolge von alten Verträgen mit der dänischen Regierung Kryolith sehr viel billiger als irgend eine europäische Konkurrenz; es ist für sie infolgedessen rentabel, durch Aufschluß mit Kalk Tonerde und Soda daraus zu gewinnen.

Für die heutige Gewinnung des Alauns kommen Ton und andere Silicate und Bauxit als Ausgangsmaterialien in Betracht (vgl. Abschnitt über Alaune).

Für den Aufschluß von Silicaten dient das saure Verfahren, die direkte Einwirkung konz. Schwefelsäure auf das Silicat. Man kann nach diesem Verfahren wohl die schwer löslichen Alaune rein darstellen, da bei ihrer Fabrikation der Eisengehalt der Aluminiumsulfatlauge ohne großen Einfluß ist. Aber es war nicht möglich, nach dieser Methode ein Aluminiumsulfat zu erhalten, das den Anforderungen der Industrie an Eisenfreiheit entsprochen hätte. Alle Methoden der Enteisung der Laugen ergaben keine technisch befriedigende Lösung des Problems.

Nun ist aber die technische Überlegenheit des Aluminiumsulfates gegenüber dem Kalialaun zu groß, als daß man sich bei der Verwendung des Kalialauns hätte beruhigen können. Der Kalialaun  $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$  (Mol.-Gew. = 949) enthält 10,8%  $Al_2O_3$ . Das Aluminiumsulfat  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  (Mol.-Gew. = 667) enthält dagegen 15,5%  $Al_2O_3$ . In diesem Verhältnis (rund 2:3) steht nun auch die Wirksamkeit gleicher Gewichtsmengen der beiden Verbindungen, denn es handelt sich bei den meisten technischen Verwendungen nur um den Tonerdegehalt. Gleich große Mengen Tonerde bedingen also in Gestalt von Alaun um die Hälfte höhere Kosten an Verpackung, Fracht u. s. w. gegenüber dem Aluminiumsulfat. Und außerdem geht bei der Verwendung des Kalialauns noch das wertvolle Kalium nutzlos verloren.

Man suchte also nach anderen Auswegen, um die Verwendung des Kalialauns unnötig zu machen; und da kam man auf den Natronalaun. Dieser enthält schon etwas mehr Tonerde als der Kalialaun;  $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$  (Mol.-Gew. = 917) enthält 11,2% Tonerde. Außerdem ist in ihm das teure Kalium durch das viel billigere Natrium vertreten. Aber die technische Darstellung des Natronalauns fand auch keine durchaus befriedigende Lösung.

Da bot sich in der Verarbeitung des Bauxits eine Möglichkeit, leicht zu reinem Tonerdesulfat zu gelangen, da Bauxit nicht nur nach dem sauren, sondern auch nach einem alkalischen Verfahren aufgeschlossen werden kann. Die beiden technischen Lösungen dieses Verfahrens, der pyrogene Aufschluß nach LE CHATELIER und MORIN und der nasse Aufschluß nach BAYER lieferten ein ganz reines Tonerdehydrat, das man nur in Schwefelsäure zu lösen brauchte, um Tonerdesulfat darzustellen. Damit hatte der Alaun seine Bedeutung im wesentlichen verloren und sein Verbrauch nahm von Jahr zu Jahr ab. An seine Stelle aber trat der konzentrierte Alaun, das Aluminiumsulfat. Nur für ganz minderwertige Sorten Aluminiumsulfat wendet man heute noch den sauren Aufschluß an.

Vollkommen in den Hintergrund des Interesses ist das saure Verfahren aber dadurch getreten, daß das nach dem alkalischen Verfahren dargestellte Tonerdehydrat das Ausgangsmaterial einer aufblühenden großen Industrie geworden ist, der Aluminiumindustrie. Die Versorgung der Aluminiumindustrie mit möglichst reinem Aluminiumoxyd ist heute die überwiegende Aufgabe der Tonerdeindustrie.

Das von PENIAKOFF 1893 eingeführte Verfahren des Bauxitaufschlusses hat trotz seiner Originalität keine sehr große Bedeutung erlangt. In den letzten Jahren wurde von SERPLEK ein Verfahren zur Gewinnung von Tonerdehydrat ausgearbeitet, dessen technische Verwertung erst beginnen wird (*Ch. Ztg.* 37, 1227 [1913]), s. a. Aluminiumnitrid.

Nach Einführung des alkalischen Aufschlusses nahm die Tonerdeindustrie zunächst einen großen Aufschwung. Neben der Verwendung des Aluminiumoxyds in der Aluminiumindustrie schuf vor allem der gesteigerte Bedarf der rasch zunehmenden Papierfabrikation an Tonerdesulfat eine große Absatzmöglichkeit. Dieser Aufschwung kommt in den wachsenden Mengen des fabrizierten Aluminiumsulfats zum Ausdruck. Sämtliche anderen in diesem Artikel beschriebenen Verbindungen spielen neben Aluminiumsulfat und Aluminiumoxyd der Menge nach heute nur eine untergeordnete Rolle. Die Entwicklung der Fabrikation von Aluminiumoxyd für die Aluminiumindustrie scheint heute noch ungehemmt weiter ausdehnbar. Dagegen ist in der Aluminiumsulfaterzeugung eine bedenkliche Stagnation eingetreten. Trotz der dauernden Zunahme des Papierverbrauchs geht in den letzten Jahren der Konsum an Aluminiumsulfat zum Leimen von Papier eher zurück, als daß er zunahm; der Grund hierfür liegt in der Einführung geänderter Leimverfahren, bei

denen vielfach Surrogate statt des Tonerdesulfats benutzt werden. Da trotzdem in Deutschland noch neue Tonerdesulfatfabriken entstanden sind, so herrscht augenblicklich eine große Überproduktion auf dem deutschen Tonerdesulfatmarkt. Auch die in den letzten Jahren stark angewachsene Export vermag es bei der großen Konkurrenz auf dem Weltmarkte nicht, der Tonerdesulfatfabrikation einen angemessenen Nutzen zu gewährleisten.

**1. Alaune**  $MeAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ . Als Alaune bezeichnet man eine Anzahl kristallwasserhaltiger Salze, die entsprechend der oben gegebenen typischen Formel zusammengesetzt sind. In ihnen sind zwei  $SO_4$ -Reste mit einem dreiwertigen Aluminiumatom und einem Atom eines einwertigen Elements verbunden. Das einwertige Element  $Me^1$  kann eines der Alkalimetalle *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* oder das  $NH_4$ -Radikal oder das einwertige *Al* sein. Je nach der Art dieses einwertigen Komponenten bezeichnet man die Alaune als Kalialaun, Natronalaun, Ammoniakalaun u. s. w. Die Existenz eines Lithiumalauns ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Es kann in den Alaunen aber auch an Stelle des Aluminiums ein anderes dreiwertiges Element treten, und dieser Ersatz führt dann zu Verbindungen wie  $NH_4 \cdot Fe \cdot (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O =$  Eisenammoniakalaun oder  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O =$  Kalichromalaun. Von einiger technischer Wichtigkeit sind nur der Kalialaun, der Natronalaun, der Ammoniakalaun und der Kalichromalaun.

Der Kaliumalaun  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ist, wie schon erwähnt wurde, die älteste bekannte Tonerdeverbindung. Seine Darstellung aus Alaunstein und aus Alaunschiefer, bzw. Alaunerde, die heutzutage mehr geschichtliches als technisches Interesse besitzt, ist in der Einleitung kurz behandelt. In Deutschland und Österreich werden seit einigen Jahren überhaupt keine Alaunerze mehr verarbeitet. Die für die Fabrikation von Alaunen in Betracht kommenden Rohmaterialien sind heute dieselben wie die für Aluminiumsulfat, nämlich Ton und andere Silicate und Bauxit. Die Verarbeitung von Kryolith ist heutzutage aufgegeben; betreffs der Monopolisierung des grönländischen Kryoliths durch die dänische Regierung vergleiche man die Angabe in der historischen Einleitung.

Als die Schwefelsäure im Laufe der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts immer wohlfeiler wurde, da mußte es lohnend erscheinen, durch Behandlung von Silicaten mit Schwefelsäure Alaun darzustellen. Besonders sparte man so gegenüber der Verarbeitung von Alaunschiefer die großen platzraubenden Halden, welche das monatelange Verwitternlassen der Alaunerze nötig machte. Bei der Fabrikation von Alaun aus Ton schlägt man etwa folgende Arbeitsweise ein:

Man geht von einem möglichst reinen Ton aus. Ein früher von FIKENTSCHER in Zwickau verarbeiteter Ton hatte die Zusammensetzung:

Tonerde . . . . .	27,0 %
Kieselsäure . . . . .	66,0 %
Eisenoxyd . . . . .	3,0 %
Kali . . . . .	2,0 %
Kalkerde + Magnesia . . . . .	0,8 %
Wasser . . . . .	1,2 %
	<hr/>
	100,0 %

Der Ton wird zunächst geröstet, um einmal das Wasser zu entfernen und andererseits etwaigen Eisengehalt in die Ferriform überzuführen. Der Ton wird, wenn er wasserfrei ist, von der Schwefelsäure leichter angegriffen als im wasser-

haltigen Zustand. Das darauf fein gepulverte und abgeseibte Material wird in verbleiten Pfannen, die durch Abhitze auf 70° erwärmt werden, mit Schwefelsäure von 50° Bé. gemischt. Bei der nun stattfindenden Reaktion scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte ab, während Aluminiumsulfat entsteht. Nach vollendeter Reaktion läßt man das Gemisch in große Gefäße ab, in denen dann durch mehrmaliges Zugabe kleiner Mengen von Wasser das Aluminiumsulfat ausgelaugt wird. Die verdünnten Lösungen werden eingedampft und in eine Zisterne abgelassen, in der man darauf durch Zusatz eines Kaliumsalzes den Alaun ausfällt.

Zum Ausfällen des Alauns kommen Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat und Kaliumchlorid in Betracht. Kaliumcarbonat benutzt man, wenn die Aluminiumsulfatlauge viel freie Säure enthält. Kaliumchlorid, welches ja als billigstes Kaliumsalz den Vorzug verdiente, kann nur dann angewendet werden, wenn in der Aluminiumsulfatlauge noch so viele andere schwefelsaure Salze, z. B. Magnesiumsulfat zugegen sind, daß sie ausreichen, um Kaliumchlorid in Kaliumsulfat zu verwandeln. Reichen die sonst vorhandenen schwefelsauren Salze hierzu nicht aus, so gibt ein Teil des Aluminiumsulfats seine Schwefelsäure an das Kalium ab, damit das Kaliumaluminiumsulfat entstehen kann, und das dabei erzeugte Aluminiumchlorid geht verloren. Kaliumsulfat läßt sich fast immer gut zur Alaundarstellung anwenden.

Das betreffende Kaliumsalz wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die konzentrierte Lösung unter Umrühren zu der heißen Aluminiumsulfatlösung gegeben. Während des Erkaltes und bei anhaltendem Rühren krystallisiert der Alaun dann als feines Pulver (Alaunmehl) aus. Man hebert nun die Mutterlauge von dem Krystallpulver ab und wäscht dieses durch mehrmaliges Aufspritzen kleiner Mengen kalten Wassers aus. Das Alaunmehl wird darauf durch nochmaliges oder noch häufigeres Wiederauflösen und Auskrystallisierenlassen raffiniert. Aus der Mutterlauge scheidet man oft noch Eisenvitriol ab und schüttet die Lauge dann weg.

Ein Patent von GIBBS (*D. R. P.* 173902) sucht den Aufschluß schwer aufschließbarer Silicate, wie Feldspat, Kaliglimmer, dadurch zu erleichtern, daß man der zum Aufschluß angewendeten Schwefelsäure eine geringe Menge Kieselfluorwasserstoffsäure zusetzt. Ein Zusatz von 2–4% an Kieselfluorwasserstoffsäure soll ausreichend sein. Die Wirkung dieser geringen Menge Kieselfluorwasserstoffsäure wird dadurch erklärt, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure als katalytisch wirkendes Zwischenglied bei der Zersetzung des Silicats eingreift.

Will man Alaun aus Bauxit gewinnen, so kann man von dem Rückstand ausgehen, der beim Aufschließen des Bauxits mit Schwefelsäure unlöslich zurückbleibt (vgl. den Abschnitt über Aluminiumsulfat). Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen; dieses Waschwasser wird dann konzentriert und aus der Aluminiumsulfatlösung durch Zusatz eines Kaliumsalzes der Alaun abgeschieden, wie soeben besprochen wurde.

Vom Natronalaun  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  hoffte man, als man noch kein eisenfreies Aluminiumsulfat erzeugen konnte, daß er einen Ersatz für den Kalialaun bieten werde, indem er nicht wie dieser das teure Kalium beanspruchte und trotzdem ein vollkommen eisenfreies Salz zur Anwendung in der Färberei darstellen sollte. Daß Natronalaun trotzdem nie eine größere technische Bedeutung erlangte, hat seinen Grund in verschiedenen Übelständen, die mit seiner Fabrikation verbunden sind. Zunächst ist Natronalaun in Wasser sehr viel leichter löslich als Kalialaun und hat außerdem noch die Eigenschaft, daß er kein Alaunmehl gibt. Diese beiden Umstände erschweren es schon beträchtlich – gegenüber der Darstellung des Kalialauns – einen ganz eisenfreien Natronalaun zu gewinnen. Dann aber verliert eine Natronalaunlösung die Fähigkeit zu krystallisieren, wenn sie über 60° erhitzt wird. Man muß also die Lösungen von Aluminiumsulfat und Natrium-

in der Kälte mischen und unterhalb von  $60^{\circ}$  langsam verdampfen, um Krystalle zu erhalten. Auch fand man, daß ein Gehalt der Natronalaunlösung an freier Säure die Bildung der Krystalle stört. Man muß also in neutraler oder noch besser in schwach alkalischer Lösung arbeiten. Mit der Behandlung aller dieser Schwierigkeiten beschäftigt sich eine Anzahl Patente (*D. R. P.* 50323, 52836 53570, 141670, 178236, 216034), deren Inhalt hier aber nicht genauer dargelegt werden soll, da ja heute die Darstellung von Natronalaun nur noch ganz geringes technisches Interesse besitzt.

Der Ammoniakalaun,  $NH_4 \cdot Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , wird ganz analog dem Kalialaun dargestellt, indem man eine irgendwie dargestellte, konzentrierte Lösung von Aluminiumsulfat mit einer Lösung von Ammoniumsulfat versetzt. Ammoniakalaun ist annähernd ebenso löslich wie Kalialaun und daher etwa gerade so leicht rein zu gewinnen wie dieser. Die Darstellung von Ammoniakalaun durch Erhitzen von Silicaten mit Ammoniumsulfat wird im *D. R. P.* 198707 behandelt.

Die Fabrikation des Chromalauns,  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , der ebenso wie die eigentlichen, bisher beschriebenen Alaune seine Verwendung in der Färberei findet, ist in dem Artikel „Chrom“ behandelt.

Die Eigenschaften der Alaune seien hier im Zusammenhang kurz beschrieben. Die Alaune sind mehr oder weniger wasserlösliche, krystallwasserhaltige Doppelsalze. In konzentrierter Lösung sind die Moleküle nur teilweise in die einfachen Ionen Alkalimetallion + Aluminiumion +  $2SO_4$ -Ionen zertallen; daß auch komplexe  $-Al(SO_4)_2$ -Ionen darin vorhanden sind, geht nämlich aus der Leitfähigkeit dieser Lösungen hervor, die nie so hoch ist, wie man für vollkommene Ionisierung errechnet. Genügend verdünnte Lösungen sind dagegen vollständig in die einfachen Ionen gespalten. Die Wasserlöslichkeit der Alaune zeigt folgende Tabelle nach ERDMANN:

100 g Wasser lösen bei  $16^{\circ}$ : 51 g Natronalaun, 15 g Kalialaun, 12 g Ammoniakalaun, 2,2 g Rubidiumalaun, 0,6 g Cäsiumalaun, immer bezogen auf das krystallwasserhaltige Salz. Die Löslichkeit nimmt also mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls ab. Charakteristisch für die Alaune ist ihre reguläre Krystallform; am häufigsten ist das Oktaeder. Sie besitzen einen eigenartigen, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen der Alaune entweicht zunächst Wasser. Es entsteht so aus Kalialaun der sog. „gebrannte Alaun“ (alumen ustum). Bei stärkerem Erhitzen verlieren die Alaune auch  $SO_3$ . Aus Ammoniakalaun kann man auf diese Weise reines  $Al_2O_3$  darstellen, da Ammoniak und Schwefelsäureanhydrid entweichen (vgl. Aluminiumoxyd).

Die technische Verwendung der Alaune ist, wie schon in der historischen Einleitung erwähnt wurde, immer weiter zurückgegangen. Ursprünglich beherrschte der Alaun alle die Anwendungsgebiete, die heute das Aluminiumsulfat eingenommen hat. Denn da bei fast allen Verwendungen des Alauns nur sein Gehalt an schwefelsaurer Tonerde in Betracht kommt, so hatte der Alaun seine Rolle ausgespielt, als es gelungen war, mit Hilfe der alkalischen Aufschließverfahren zu einem nahezu eisenfreien Aluminiumsulfat zu kommen. Zunächst gewann das Aluminiumsulfat den Markt der Leimung der meisten Papiersorten; feinste Papiersorten wurden noch mit Alaun geleimt. Dann wurde der Alaun auch als Beize in der Färberei — nämlich durch das Aluminiumsulfat verdrängt, und nur zur Fixierung der allerempfindlichsten Farben auf der Faser, z. B. des Alizarinrots, wurde Alaun vielfach beibehalten. Immerhin verdanken die 2000—3000 t Kalialaun, die Deutschland heute jährlich verbraucht, ihre Anwendung wohl mindestens ebensosehr dem konservativen Sinn der Konsumenten, wie einer wirklichen Überlegenheit des Alauns gegenüber dem Aluminiumsulfat.

Über die Wirkungsweise der Alaune bei ihrer Verwendung als Beizen in der Färberei sei folgendes kurz dargelegt. Was für die Wirkung der Alaune als Beizen gilt, gilt auch für die Wirkung sämtlicher später besprochener, als Beizen dienender Aluminiumsalze, und es wird daher bei diesen nur auf die Stelle hier verwiesen werden. In einer nicht zu konzentrierten Lösung eines Aluminiumsalzes ist — ebenso wie in der eines Chrom-, Eisen- oder Zinnsalzes — das Aluminiumsalz

als Salz einer sehr schwachen Base stark hydrolysiert. Kocht man nun Wolle in einer solchen verdünnten Aluminiumsalzlösung, so nimmt die Wolle Tonerdehydrat auf und tritt damit zu einer chemischen Verbindung zusammen, durch Behandlung mit kaltem Wasser wird diese Verbindung nicht zerstört. Das Tonerdehydrat seinerseits bildet nun, wenn es mit Lösungen von hydroxylhaltigen Farbstoffen, z. B. von Alizarinfarbstoffen und vielen anderen natürlichen Farbstoffen, zusammentritt, mit diesen chemische Verbindungen, die sog. „Farblacke“. So dient die Tonerde als Bindeglied zwischen Wollfaser und Farbstoff. Baumwolle kann nicht in derselben Weise wie Wolle gebeizt werden, sondern man tränkt die Baumwolle mit der Aluminiumsalzlösung und fällt das Tonerdeoxydhydrat durch Sodazusatz innerhalb der Faser aus.

## 2. Aluminate.

a) Natriumaluminat,  $\text{NaAlO}_2$  oder  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ , in der Technik auch häufig Tonerdenatron genannt, entsteht als Lösung bei den beiden alkalischen Aufschlußverfahren für Bauxit. Man gewinnt Natriumaluminat, wenn man diese Lösung, anstatt aus ihr durch Fällen mit Kohlensäure oder Ausröhren mit krystallinischem Tonerdehydrat Aluminiumhydrat abzusecheiden, zur Trockne dampft (vgl. Abs. über Aluminiumoxydhydrat).

Das durch Eindampfen der Lösung gewonnene Natriumaluminat ist eine weiße, leicht schmelzbare Masse; sie löst sich in Wasser leicht wieder auf. Die Verbindung  $\text{NaAlO}_2$  erhält man beim Auflösen von fein gepulvertem Aluminiummetall in Laugen. Zum Trialkalialuminat  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  gelangt man, wenn man frisch gefälltes Tonerdehydrat in Alkali löst, wobei auf ein Al drei NaOH verbraucht werden. Als Salze einer sehr schwachen Säure sind die Aluminate stark hydrolytisch gespalten. Das Trialkalialuminat ist sicher zu zwei Dritteln hydrolysiert. Aber auch  $\text{NaAlO}_2$  wird noch weiter hydrolysiert, wie aus der langsamen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit seiner Lösung hervorgeht. Bei dieser Hydrolyse aber bleibt das entstandene  $\text{Al}(\text{OH})_3$  lange noch kolloidal gelöst.

Das Natriumaluminat dient in der Färberei und beim Zeugdruck als Beize, da durch Hydrolyse aus dem Salz  $\text{Al}(\text{OH})_3$  freigemacht wird. Außer in der Textilindustrie wird Natriumaluminat noch zum Leinen von Papier, zum Härten von Gips und Steinen und zur Fabrikation von Lackfarben verwendet.

b) Bariumaluminat.  $\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2$ . Die Darstellung von Bariumaluminat behandeln zwei Patente (PENIAKOFF, D. R. P. 93857 und BERINGER, 244221). Schmilzt man Bauxit mit Kohle und Schwerspat zusammen, so erhält man beim Auslaugen der Schmelze eine Lösung von Bariumaluminat, aus der man durch Eindampfen das Salz gewinnt.

Bariumaluminat ist bis zu 10% in Wasser löslich. Es erleidet dabei keine allzu große Zersetzung, da das durch Hydrolyse aus ihm entstehende  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist. Hierin unterscheidet sich Bariumaluminat von dem analogen Calciumaluminat. Da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Wasser viel weniger löslich ist als  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ist das Calciumaluminat in wässriger Lösung nicht beständig, sondern zerfällt zu Kalk und Tonerde.

Bariumaluminat wird als Wasserreinigungsmittel verwandt, da es als Bariumsalz Carbonate sowohl wie Sulfate niederschlägt, während das Aluminium zum Teil mit dem Kalk des Wassers als unlösliches Calciumaluminat, zum Teil als Aluminiumhydroxyd in Flocken ausfällt. Man erhält bei der Anwendung des Bariumaluminats zur Wasserreinigung also gar kein in Wasser lösliches Salz, was gegenüber der Wasserreinigung mit Natriumcarbonat einen großen Vorteil bedeutet. Hierin ist das Verfahren der Wasserreinigung auch dem GAYSSchen Permutitverfahren überlegen, bei dem statt der entfernten Erdalkalisalze die entsprechende Menge Alkalisalz von dem Wasser aufgenommen wird. Nur der verhältnismäßig hohe Preis des Bariumaluminats ist daran schuld, daß dieses als Wasserreinigungsmittel sich nur langsam einführt.

## 3 Aluminiumacetat, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , s. Essigsäure

4 *Aluminiumcarbid*, s. unter Carbide.

5a *Aluminiumchlorid*,  $AlCl_3$ . Bei der Darstellung von Aluminiumchlorid muß zwischen der Darstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und der von krystallwasserhaltigem Salz unterschieden werden.

Das krystallwasserhaltige Salz, bzw. seine wässrige Lösung, kann man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd oder von metallischem Aluminium in Salzsäure gewinnen. Die Darstellung durch Umsetzung einer Lösung von Aluminiumsulfat mit einer Chlorcalciumlösung beschreibt das *D. R. P.* 21154. Man filtriert von dem bei der Reaktion ausfallenden Gips ab und konzentriert die Aluminiumchloridlösung in verzinneten Kupferkesseln im Vakuum; ev. leitet man Salzsäuregas durch die Lösung, wodurch die Löslichkeit des Aluminiumchlorids herabgesetzt wird. Beim Abkühlen der konz. Lösung krystallisiert das Salz dann aus.

Das wasserfreie Aluminiumchlorid wurde früher nach dem *D. R. P.* 62907 durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemisch von Tonerde und Kohle, das vorher durch einen Strom heißen Generatorgases entwässert und zum Glühen gebracht worden ist, dargestellt. Des ferneren läßt es sich durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas über fein verteiltes erhitztes Aluminium herstellen, wobei der Wasserstoff entweicht und das Aluminiumchlorid sich an den kälteren Stellen der Apparatur kondensiert (*D. R. P.* 76909).

Diese Methoden werden jedoch heute technisch nicht ausgeführt, sondern das wasserfreie Aluminiumchlorid wird ausschließlich durch Erhitzen von metallischem Aluminium im Chlorstrom hergestellt. Das Aluminium kann in Form von Gries oder Aluminiumblechabfällen benutzt werden, und die Reaktion, die bei dunkler Rotglut vorgenommen wird, ist derart zu leiten, daß das gebildete Aluminiumchlorid vollständig an den kälteren Teilen der Apparatur kondensiert wird. Das nach diesem Verfahren gewonnene Produkt ist durch geringe Mengen von Ferrichlorid schwach gelb gefärbt und sehr geeignet als Kondensationsmittel. Das wasserfreie Aluminiumchlorid bildet farblose Krystalle, die in feuchter Luft Nebel ausstoßen und stark hygroskopisch sind. Als schwacher Elektrolyt ist es in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Seine Hauptanwendung findet das wasserfreie Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion. Diese wird u. a. zur Herstellung von Acetophenon, Methylanthrachinon s. d., Isobutylxylol (s. Moschus) technisch durchgeführt. In neuerer Zeit dient es auch zur Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und zur Verknüpfung aromatischer Kerne (R. SCHOLL und CH. SEER, *A.* **394**, 111 [1912]).

Eine wässrige Lösung von Aluminiumchlorid wird im Handel als „Chloralum“ bezeichnet; sie wird als fäulnisverhinderndes Mittel angewandt. Aluminiumchlorid dient auch zum „Carbonisieren“ der Wolle (s. Wolle).

5b. *Natriumaluminiumchlorid*,  $AlCl_3 \cdot 3NaCl$ . Mischt man Tonerde mit Kohle und Kochsalz und läßt auf das Gemisch Salzsäuregas in der Hitze einwirken, so destilliert das Doppelsalz über (*D. R. P.* 40393). Je nach der Menge des angewendeten Kochsalzes variiert die Zusammensetzung des Doppelsalzes. Ein Verfahren der Reinigung des Doppelsalzes von Eisenchlorid durch Anwendung von Aluminium beschreibt das *D. R. P.* 52770. Eine elektrolytische Methode der Reinigung ist der Inhalt des *D. R. P.* 54877.

Natriumaluminiumchlorid wurde früher bei der Darstellung von metallischem Aluminium verwandt, und deshalb mußte das Produkt möglichst frei von Eisen sein.

6a. *Aluminiumfluorid*,  $AlF_3$ , wird am einfachsten durch Einwirkung von Tonerde auf eine wässrige Lösung von Flußsäure gewonnen. Man kann auch derart

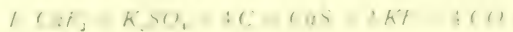
verfahren, daß man unreine Tonerde (geglühten Bauxit) in Flußsäure löst und dann die Lösung mit Tonerde verrührt, wobei Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure ausfallen. Die Darstellung einer reinen Lösung von Aluminiumfluorid beschreibt das *D. R. P.* 60791. Nach ihm schließt man calcinierten Ton durch Behandlung mit 12%iger Flußsäure auf. Die vorhergehende Calcination des Tons ist wesentlich. Nach Vollendung der Reaktion filtriert man die reine Aluminiumfluoridlösung vom Rückstand ab, der aus Kieselsäure und aus nicht aufgelöstem Ton besteht. Aluminiumfluorid bildet ebenso wie das Chlorid leicht Doppelsalze. Das einfache Fluorid wird in der Aluminiumfabrikation als Flußmittel verwendet. Das wichtigste Doppelsalz ist das Natriumaluminiumfluorid.

**6b. Natriumaluminiumfluorid,  $AlF_3 \cdot 3NaF$ .** Das Natriumaluminiumfluorid findet sich in der Natur als Mineral, genannt Kryolith (Eisstein). Das bedeutendste, technisch hauptsächlich in Betracht kommende Vorkommen ist das in Grönland bei Ivigtut. Der Kryolith ist rein weiß bis gelblich gefärbt, hat das *spez. Gew.* 2,95 und die Härte 3. Daß früher Kryolith auf dem ganzen Kontinent erst auf Soda und Tonerdeverbindungen verarbeitet wurde, daß diese Verwendung infolge der Monopolisierung des Kryoliths durch die dänische Regierung aber aufgehört hat, wurde bereits in der historischen Einleitung dargelegt. Da der Kryolith aber verschiedene technische Anwendungen hat, so ist es von großer Bedeutung, daß die fabrikmäßige Darstellung eines „künstlichen Kryoliths“ gelang.

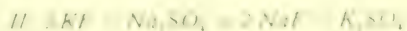
Das *D. R. P.* 35212 beschreibt die Herstellung von künstlichem Kryolith durch Vermischen einer Lösung von Natriumfluorid mit einer solchen von Aluminiumfluorid, wobei das in Wasser unlösliche Doppelsalz ausfällt. Zur Fabrikation von künstlichem Kryolith kann man durch Destillation von Flußspat mit Schwefelsäure eine wässrige Flußsäurelösung gewinnen und diese mit Tonerde und Soda neutralisieren. Hierbei ist es nötig, von einem möglichst reinen, kieselensäurefreien Flußpat auszugehen, da ein  $SiO_2$ -Gehalt des Flußspats die Entstehung von  $SiF_4$  bedingt, welches sich dann im Destillat als  $H_2SiF_6$  bzw. nach der Neutralisation als kieselfluorwasserstoffsäures Salz wiederfindet, welches so den Kryolith verunreinigt.

Interessant ist auch das Verfahren von HULIN, das in der SOCIÉTÉ D'ELECTROCHIMIE in St-Fons und Villers-St-Sépulchre ausgeführt werden soll. Danach wird Aluminiumhydroxyd in einem Überschuß von Flußsäure gelöst, so daß die Verbindung  $AlF_3 \cdot 6HF$  entsteht. Die so erhaltene Lösung wird mit Natriumsuperoxyd neutralisiert, wobei sich unlöslicher Kryolith abscheidet, während in der Lösung reines salzfreies Wasserstoffsuperoxyd bleibt.

Nach LOESTRANN (*D. R. P.* 205209) gewinnt man „künstlichen Kryolith“, indem man Flußpat mit Kaliumsulfat und Kohle in Flammöfen zusammenschmilzt nach der Gleichung:



Aus der Schmelze wird das entstandene, leichtlösliche Kaliumfluorid mit Wasser ausgezogen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat versetzt, wobei nach der Gleichung



das schwer lösliche Natriumfluorid ausfällt; das wieder zurückgewonnene Kaliumsulfat wird zu einem neuen Aufschluß nach Gleichung I benutzt. Das ausgefallene Natriumfluorid wird durch Behandlung mit Aluminiumsulfat in Kryolith übergeführt:



Da bei diesem Verfahren keine Fluoraluminiumverbindungen entstehen kann, so erhält man auch bei der Verwendung unreinen Flußspats reinen künstlichen Kryolith.

Und angesichts des großen Vorrats der Erde an unreinem Flußspat ist durch diese Falaulation-methode die Darstellung genügender Mengen von Kryolith sichergestellt.

Kryolith hat nämlich eine technische Anwendung gefunden, die ihm eine dauernd steigende Absatzmöglichkeit gewährleistet. Er dient in geschmolzenem Zustand als Elektrolyt bei der Fabrikation des Aluminiums; in dem geschmolzenen Kryolith wird das Aluminiumoxyd aufgelöst. Man bedarf aber hierzu eines möglichst reinen kieselsäurefreien Kryoliths. Außerdem wird Kryolith als Trübungsmittel bei der Fabrikation von Milchgläsern und Email oder Schmelzgläsern benutzt.

**7. Aluminiumnitrat,  $Al(NO_3)_3$ .** Aluminiumnitrat wird entweder durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure dargestellt oder durch doppelte Umsetzung aus Aluminiumsulfat und Bleinitrat. Im ersteren Falle erhält man eine Lösung von Aluminiumnitrat, aus der beim Eindampfen das Salz als gummiartige Masse hinterbleibt. Dampft man eine saure Aluminiumnitratlösung ein, so kann man Krystalle von der Formel  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  erhalten. Die farblosen Krystalle schmelzen bei etwa  $70^\circ$  und sind hygroskopisch.

Durch doppelte Umsetzung von Aluminiumsulfat und Bleinitrat wird Aluminiumnitrat häufig in der Textilindustrie hergestellt. Es dient hier als Beize beim Alizarinrotdruck, wozu es sich wegen seiner starken hydrolytischen Spaltung gut eignet. Auch in der Industrie der Glühkörper findet Aluminiumnitrat Anwendung.

**8. Aluminiumoxalat,  $Al_2(C_2O_4)_3$  (?)** wird als Beize beim Kattundruck angewandt. Über die Herstellung s. Oxalsäure.

**9. Aluminiumoxyd,  $Al_2O_3$ .** Von allen Verbindungen des Aluminiums ist das Aluminiumoxyd heute bei weitem die wichtigste, da es das Ausgangsmaterial für die elektrolytische Darstellung des Metalls Aluminium ist. Früher stellte man amorphes Aluminiumoxyd durch Glühen von Aluminiumsalzen, z. B. von Ammoniakalaun dar. Dieser hinterläßt beim Glühen reines  $Al_2O_3$ , während  $NH_3$  und  $SO_3$  entweichen (GAY-LUSSAC, *A. ch.* 5, 101 [1817]). Oder man mischte  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  mit einem Viertel seines Gewichts an calcinierter Soda, glühte das Gemisch und laugte mit Wasser aus, wobei das Aluminiumoxyd zurückblieb (FR. WÖHLER, *A.* 53, 422 [1845]).

Diese Wege spielen für den heutigen technischen Bedarf an Aluminiumoxyd natürlich gar keine Rolle mehr; vielmehr wird heute das meiste Aluminium durch Calcination aus Aluminiumhydroxyd (s. Abschn. 10) dargestellt. Ein anderer Teil wird aus Bauxit direkt in wasserfreiem Zustande nach einem rein elektrothermischen Verfahren gewonnen.

Zur Gewinnung des Aluminiumoxyds aus Tonerdehydrat wird dieses zunächst getrocknet, wobei das mechanisch anhaftende Wasser ziemlich vollständig entfernt werden kann. Um aber vollkommen wasserfreies Aluminiumoxyd zu erhalten, d. h., um auch das chemisch gebundene Wasser zu vertreiben, bedarf es eines starken Glühens etwa bis zu  $1200^\circ$ . Wird das Aluminiumoxyd nicht bis zu heller Rotglut erhitzt, so nimmt es nach dem Erkalten wieder Wasser auf und ist unbrauchbar für die Schmelzflußelektrolyse. Die Calcination findet in Muffeln oder rotierenden Drehöfen statt. Immer ist diese aber ein kostspieliger Prozeß, denn einmal ist der Brennstoffverbrauch, einerlei, welche Ofenkonstruktion man auch wählt, ein ziemlich hoher, und andererseits entsteht bei dieser Operation ein beträchtlicher Materialverlust. Das pulverförmige, spezifisch nicht schwere Aluminiumoxyd wird nämlich äußerst leicht von dem Zug der Verbrennungsgase mitgeführt und entweicht auch durch die kleinsten Undichtigkeiten und Risse in der Apparatur.

Ein hierher gehöriges Patent sei erwähnt, nämlich das der COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS (*D. R. P.* 165612). Nach diesem erreicht man durch

Zusatz von etwa 1% Aluminiumchlorid oder Flußsäure zu dem Tonerdehydrat, das dieses nach dem Glühen nicht mehr die Teufeln zeigt, seinen Wasser aufzunehmen. Auch soll dieser Zusatz es ermöglichen, mit kürzerem Calcinieren und einer niedrigeren Temperatur auszukommen. Ein anderes Patent (D. R. P. 130712) beschreibt die Konstruktion eines Calcinerofens, der sich zum Calcinieren des Tonerdehydrats besonders gut eignen soll, da bei ihm Vorkehrungen gegen das Fortreißen des Aluminiumoxyds und damit verbundenen Materialverluste getroffen sind. In der Regel aber benutzt man wohl, wie erwähnt, rotierende Calcineröfen, die dem in Abb. 99 dargestellten im Prinzip vollkommen überein und auch in der Ausführung ähnlich sind.

Die verhältnismäßig umständliche Darstellung des Aluminiumoxyds ohne Ton-  
erdehydrat mußte es natürlich verlockend erscheinen lassen, aus dem Bauxit  
direkt wasserfreies Aluminiumoxyd zu gewinnen. Das Patent von F. HASS-  
LACHER (*D. R. P.* 85021) und die Patente von CH. M. HALL (*D. R. P.* 143901 und  
135553) beschäftigen sich hiermit. Durch Glühen von Bauxit mit Kohle im elektri-  
schen Ofen erhält man ziemlich reines geschmolzenes Aluminiumoxyd, während  
Eisnoxyd, Kieselsäure und Titansäure reduziert werden, eine leichtflüssige Schmelze  
von Ferrosilicium am Boden der elektrolytischen Zelle bilden und so vom Aluminium-  
oxyd gut zu trennen sind.

Aluminiumoxyd kann in amorphem und kristallisiertem Zustand erhalten werden; je nach seiner Beschaffenheit schwankt sein *spez. Gew.* von 3,725–4,1. Die Höhe der Temperatur, bei der das Aluminiumoxyd entstanden ist, bestimmt sein *spez. Gew.*, u. zw. ist es umso höher, je höher die Temperatur war. Das natürlich als Korund, Rubin, Saphir und Schmirgel vorkommende Aluminiumoxyd hat das höchste *spez. Gew.* Die Härte des Aluminiumoxyds wird in der mineralogischen Skala mit Nr. 9 bezeichnet; es steht demnach direkt vor Diamant mit Nr. 10. Auf dieser hohen Härte beruht auch seine Verwendung als Schleifmittel.

Charakteristisch für das Aluminiumoxyd ist der hohe kalorische Effekt, der seiner Bildung aus den Elementen entspricht. Diese Eigenschaft ist die Grundlage des GOLDSCHMIDTSchen Thermitverfahrens. Vgl. auch Alundum; Alumino-thermie; Edelsteine, künstliche.

**10. Aluminiumoxydhydrat.**  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Das Aluminiumoxydhydrat ist das wichtigste Zwischenprodukt bei der Gewinnung aller Tonerdeverbindungen. Denn einmal wird heute alles bessere Tonerdesulfat aus Tonerdehydrat dargestellt; und da auch die meisten anderen Aluminiumsalze von geringerer Bedeutung durch Umsetzung aus dem Tonerdesulfat gewonnen werden, so bildet das Aluminiumoxydhydrat auch die Grundlage für die Darstellung dieser Salze. Andererseits aber wird das meiste Aluminiumoxyd heutzutage aus dem Hydrat durch Calcination gewonnen (s. den Abschnitt über Aluminiumoxyd), und jenes ist als Ausgangsmaterial für die Aluminiumindustrie von übergeordneter Bedeutung unter den Tonerdeverbindungen.

Das Rohmaterial, das zur Darstellung des Tonerdehydrats dient, ist der Bauxit, den uns die Natur in reichlicher Menge zur Verfügung stellt.

Der Bauxit ist im wesentlichen ein Tonerdehydrat, das durch wechselnde Mengen von 1 bis 2 Mol. wasserbindende Erdsäuren (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 3 Mol. wasserbindende Tonerdehydrat (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) gebildet wird. Der Wassergehalt in weiten Grenzen schwankt. Die theoretische Zusammensetzung für die drei Verbindungen ist:

Diaspor	Bauxit	Hydrargillit
$P_2O_5$ 11.0	$SiO_2$ 10.2	$P_2O_5$ 11.2
$Al_2O_3$ 69.91	$Fe_2O_3$ 6.4	$Fe_2O_3$ 6.41
$H_2O$ 13.96	$CaO$ 0.2	$H_2O$ 13.9

Das Bauxit erhielt seinen Namen nach dem ersten Vorkommen, das von BERTHIER 1821 beschrieben wurde, nach dem in der Nähe des Ortes Les Beaux (Bouches du Rhône) in Südfrankreich. Bauxit tritt dort in den Schichten zwischen Jura und Kreide auf und bildet gelbliche bis braune Ablagerungen von sandiger oder auch kompakter Beschaffenheit. Die Lager haben oft eine Mächtigkeit von 8 m, ausnahmsweise gar eine solche von 30–40 m (WINTERER, Aluminiumindustrie, S. 22). Bis zum heutigen Tage sind diese südfranzösischen Vorkommen die wichtigsten geblieben. Doch wurde seit jener Zeit noch an manchen anderen Stellen der Erde Bauxit entdeckt. Einige der Vorkommen seien hier erwähnt:

Österreich, Steiermark (HELMACKER, *Z. pr. Geol.*, 1899, 28); Krain (Wocheinit) (*Z. d. Geol.-Ges.*, 1866, 181).

Dalmatien, bei Novigrad (SCHUBERT, *Z. pr. Geol.*, 1908, 54).

Irland, bei Belfast (Z. pr. Geol., 1898, 181).

Frankreich, in den Departements: Ariège, Hérault, Charente, Var, Bouches du Rhône.

Frankreich, in den Departementen: Aisne, Arras, Charente, Van, Doubs und  
Vereinigte Staaten von Amerika, Arkansas, Alabama, Georgia, Tennessee (*Ch. Ind.*, 35,  
208 [1908]).

Die Bauxite schwanken in ihrem  $Al_2O_3$ - und  $Fe_2O_3$ -Gehalt in den weitesten Grenzen. HINTZE verzeichnet unter den analysierten Bauxiten einen mit 58%  $Fe_2O_3$  und nur 12,4%  $Al_2O_3$ , einen andern dagegen mit 76,90%  $Al_2O_3$  und nur 0,1%  $Fe_2O_3$ . Diese Extreme sind durch eine kontinuierliche Reihe von Übergängen verbunden. Außer Tonerde, Eisenoxyd und Wasser treten im Bauxit noch  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  und  $TiO_2$  — letzteres ziemlich regelmäßig in beträchtlicher Menge — auf. Dagegen finden sich  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$  und  $SO_3$  nur selten und in ganz geringen Mengen. Auch ein fast immer vorhandener Gehalt an organischen Stoffen ist zu erwähnen. Von entscheidender Bedeutung für den technischen Wert des Bauxits ist aber nur das Mengenverhältnis von Tonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure zueinander. Die Analysen einiger typischer und in der Technik entweder früher oder noch jetzt verwendeter Bauxite seien hier zusammengestellt.

### Französische Bauxite:

	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2 + TiO_2$	$H_2O$ %
Bauxit von Villavayrac (Hérault) (von AUGÉ & CIE. verarbeitet) . . . . .	75,70	1,9	8,3	13,5
Ein gelber Bauxit . . . . .	71,2	3,5	11,9	14,0
Südfranzösischer Bauxit (1893 vom Verein chemischer Fabriken, Mannheim, verarbeitet) . . . . .	1. 63,7 2. 61,85	4,54 12,97	14,17 10,04	15,59 15,14
Weißer Bauxit von Arles . . . . .	1. 59,0 2. 73,0	8,0 1,5	16,6 10,5	16,3 9,0
Bauxit zwischen Marseille und Nizza (verarbeitet von der chemischen Fabrik GOLDSCHMIEDEN) . . . . .	72,62	22,86	4,52	

Bauxit von Antrim bei Belfast (Irish Hill Mining Co.) . . . . .	1. 61,89	1,96	8,33	27,82
Gertrude-Bauxit . . . . .	2. 3,8	1,6	14,5	29,3
Bauxit (vom Verein chemischer Fabriken, Mannheim, 1893 verarbeitet) . . . . .	56,37	0,53	17,78	
		3,60	13,43	26,40

Bauxit von Alabama . . . . .	56-60	3	9-10	25-30
Bauxit von Arkansas . . . . .	55,59	6,08	10,13	28,99

Ein Gibbsit (Hydrargillit) von Marianna (Brasilien) . . . .	63,81	0,49	0,20	35,85
---	-------	------	------	-------

Die geologische Entstehung der Bauxite (H. v. S. 1895, 275 ff. und 1897, 212 ff.) Es muß zunächst verwundert erscheinen, daß in den tonreichsten der tonerdehaltenden Gesteine auf der Erde wir nur so verhältnismäßig geringe Mengen von kieselsäurefreien Tonerdeverbindungen, wie Tonerdehydrat, Aluminiumoxyd, neutralen und basischen Sulfaten, finden. Das auf der Erde in so viel geringerer Menge vorhandene, dem Aluminium nahe verwandte Element Eisen treffen wir als Oxyd, Hydroxyd und Carbonat überall in reichlicher Menge an; demgegenüber treten uns die entsprechenden Verbindungen des Aluminiums, das nach der bekannten Berechnung von F. W. CLARK doch volle 7,8% unserer festen Erdrinde ausmachen soll, nur an verhältnismäßig wenigen Fundorten und in viel geringerer Menge entgegen. Das Aluminium bleibt also bei der gewöhnlichen Verwitterung mit der Kieselsäure vereinigt (z. B. Kaolinverwitterung), und es bedarf offenbar besonders starker chemischer Einflüsse, um es aus dem Gestein zu lösen. Und nun diese wenigen Fundstellen so häufig in Gegenden früherer vulkanischer Tätigkeit liegen (Bauxit im Vogelsgebirge, Alaunsteinlager von Tolfa, Bauxit in Südfrankreich, nahe bei den Schwefelquellen von Aix), das veranlaßt LIEBRICH, die Hypothese aufzustellen, daß alle kieselsäurefreien Tonerdeverbindungen vulkanischen Ursprungs sind. Hiernach sind die Sulfate das erste Produkt des zersetzenden Einflusses der Schwefelsäure auf die Gesteine. Aus den Sulfatlösungen scheiden sich beim Zusammentreffen mit carbonathaltigen Wässern basische Sulfate und schließlich Hydroxyde (z. B. Bauxit, Alaunstein, Alaunhydrat, Alaunhydrat und Alaunstein, dann zu der von Diaspor, Bauxit, Hydrargillit und Korund führt. Nach dieser Annahme verdanken wir somit unsere sämtlichen kieselsäurefreien Aluminiumverbindungen der Einwirkung der vulkanischen Tätigkeit. Diese Hypothese ist zwar nicht ohne Zweifel, aber sie ist doch eine sehr plausible, die wir vorerst annehmen, wenn wir die Bauxite, die in der Regel in vulkanischen Gegenden vorkommen, und andere Tonerdeverbindungen, die in vulkanischen Gegenden vorkommen, als vulkanischen Ursprungs betrachten.

Die Gewinnung des Bauxits erfolgt in der Regel im Tagbau. So wird in Arkansas der Bauxit, der in Adern im Gestein an die Oberfläche tritt, mit Picke und Schaufel gewonnen. In Hessen (Vogelsgebirge) sammeln nach der Ernte die Kinder auf den Feldern die zerstreut umherliegenden rotbraunen Bauxitknollen in Körben. Doch ist diese Gewinnung in Hessen so unregelmäßig und unsicher, daß man noch keine industrielle Anlage zur ausschließlichen Verarbeitung dieser Vorkommen gegründet hat.

Für die Verarbeitung des Bauxits auf Tonerdehydrat kommen zwei prinzipiell verschiedene Methoden in Betracht, der alkalische Aufschluß und das Verfahren PENIAKOFFS.

Für die Anwendung beider Verfahren erfährt der Bauxit die gleiche Vorbehandlung. Der im feuchten Zustande feucht aus der Grube kommende, oder der nur aus Transportrücksichten durch feuchten Ton aus dem Wasserfallende Bauxit wird zunächst mit Wasser gewaschen, um sandige Verunreinigungen zu entfernen (HAENIG, *Bergh. J.* 1908, 340). Manche Bauxite kommen auch so rein zur Fabrik, daß sie ein Schlämmen unnötig erscheinen lassen. Das geschlämmte Material wird scharf getrocknet, aufs feinste gemahlen und gesiebt. Die zur Zerkleinerung des Bauxits verwendeten Apparate sind die auch sonst in der anorganischen Großindustrie gebräuchlichen. Zum Zerkleinern dienen Kauerwerke, Steinbrecher, Backenquetschen. Zur Feinzerkleinerung haben sich in neuerer Zeit durchweg Kugelmöhlen eingeführt. Ein Katalog des KRUPP-GRUSON-Werkes gibt über die Mahlergebnisse von Patentkugelmöhlen an, daß seine Kugelmühle Nr. 1 (Durchmesser der Mahltrommel 1050 mm, Breite der Mahltrommel 720 mm, Kraftbedarf 2–3 PS) stündlich 90–130 kg Bauxit aufs feinste zerkleinert und absiebt.

Das erste Verfahren zum Aufschließen von Bauxit, das geschildert werden soll, ist das alkalische. Es gründet sich auf die Eigenschaft des Aluminiumoxyds, nicht nur starken Säuren gegenüber als Base zu reagieren, sondern auch mit starken Basen recht beständige Verbindungen zu bilden, in denen es als Säureanhydrid wirkt. Während Aluminium solche Verbindungen, die Aluminat, gibt, fehlt dem Eisen diese Eigenschaft. Eisen bildet zwar auch Ferrite von der Formel  $Fe_2O_3 \cdot Na_2O$  (D. R. P. 1650); diese zerfallen aber beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in Eisenhydroxyd und Natrium. Man hat also das Aluminiumoxyd des Bauxits in Aluminat überzuführen, von dem in Wasser unlöslichen Rückstand durch Filtration zu trennen und aus der Aluminatlösung das Tonerdehydrat wieder auszufällen. Es ist klar, daß sich für das alkalische Aufschließverfahren Bauxite, die einen ziemlich hohen Kieselsäuregehalt haben, eignen, denn beim alkalischen Aufschluß wird ein großer Teil der Kieselsäure zu Alkalisilikat gelöst werden und sich später mit dem Tonerdehydrat, dieses verunreinigend, abscheiden. Andererseits wird ein ziemlich hoher Eisengehalt ohne schädlichen Einfluß sein. Der in

der Fabrik aufgeführte Bauxit aus der Gegend zwischen Marseille und Nizza kann als ein für den alkalischen Aufschluß recht brauchbarer bezeichnet werden. Der Gertrude-Bauxit dagegen, der beim direkten Aufschluß mit Schwefelsäure ein gutes Aluminiumsulfat liefern könnte, wäre für den alkalischen Aufschluß gänzlich unbrauchbar.

Das alkalische Aufschließverfahren hat zwei wesentlich verschiedene technische Lösungen gefunden, das ältere Verfahren der Sodaschmelze und das nasse oder BAYERSche Verfahren.

Die Sodaschmelze, auch das pyrogene Verfahren genannt, wurde in den Grundzügen während der Jahre 1858–1863 von LI CHATELIER ausgearbeitet und ihm durch eine große Anzahl französischer und englischer Patente geschützt. MORIN veröffentlichte 1862 die ersten Notizen über die Verarbeitung des Bauxits nach dem Verfahren von LI CHATELIER und galt daher lange Zeit als Begründer der Bauxitindustrie. In Deutschland wurde die Ausbreitung des Verfahrens besonders von den Brüdern LÖWIG gefördert (*D. R. P.* 93, 1650, 19784, 70175, 25777), während diese Methode in Frankreich als Verfahren von DEVILLE-PÉCHINEY bekannt ist.

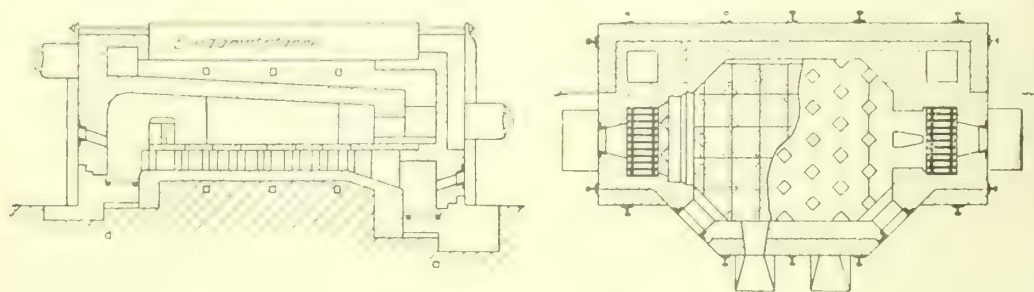


Abb. 104. Calcinierofen nach JURISCH.

Man geht von einem möglichst wenig Kieselsäure enthaltenden Bauxit, in der Regel also von einem „roten“, stark eisenhaltigen aus. Der sehr fein zerkleinerte, häufig auch geröstete Bauxit wird mit ebenfalls fein gemahlener calcinierter Soda innig gemengt. Man wendet so viel Soda an, daß auf 1 Mol.  $Al_2O_3$  etwa 1–1,2 Mol.  $Na_2O$  kommen. Mehr Soda darf nicht verwendet werden, da sonst beim Calcinieren zu viel unzersetztes Carbonat erhalten bliebe, welches aus der beim Lösen entstandenen Aluminatlauge sofort Tonerdehydrat ausfällen würde. Eine geringere Menge Soda, als dem angegebenen Verhältnis entspricht, macht sich dagegen durch eine ungünstigere Ausbeute an Aluminat bemerkbar. Diese Mischung wird nun in einem Flammofen calciniert. Hierzu dient der etwas abgeänderte Kryolithofen, der von THOMSEN konstruiert wurde. Überhaupt zeigt das Sodaschmelzverfahren in seiner Apparatur viel Ähnlichkeit mit der Fabrikation von Tonerde aus Kryolith. So ist z. B. die Fabrik GOLDSCHMIEDEN, die lange Jahre hindurch Kryolith verarbeitete, als dieses Ausgangsmaterial immer teurer wurde, zum Sodaschmelzverfahren übergegangen, wobei sie ihre Anlagen nur teilweise umbauen mußte.

Die Wirkungsweise des Calcinierofens erläutert Abb. 104 (nach JURISCH, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde, 1894). Der Ofen wird durch zwei Rostfeuerungen geheizt; die von rechts kommenden Flammengase streichen unter dem Calcinierboden nach links und gelangen mit den hier erzeugten Flammengasen über die Feuerbrücke zu dem Calcinierbett. Sie entweichen je nach der Stellung der beiden Schieber entweder direkt zur Esse oder bespülen noch eine Pfanne, wobei ihre Wärme zum Eindampfen von Aluminiumsulfatlauge benutzt wird.

An die Stelle dieses THOMSENSchen Kryolithofens sind heute vielfach rotierende Calcinieröfen getreten, welche bei Ersparung menschlicher Arbeit gleichzeitig ein gleichmäßigeres Produkt liefern.

Einen solchen rotierenden Calcinirofen stellt Abb. 105 dar. Eine schmiedeeiserne, innen mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Trommel ist in einem geneigten Lage zwischen zwei gemauerten Kammern angebracht. Die Trommel ruht vermittle dieser Kammern auf drei kurzen Wellen. Von der mittleren Welle geht die Trommel ihre rotierende Bewegung, die Kraftübertragung ist auf der Zeichnung nur ganz schematisch angedeutet. An dem höher liegenden Ende der Trommel ist in das Mauerwerk der Kammern ein von der vorhandenen Feuerung eingebaut. An diesem höher liegenden Ende der Trommel findet auch die Beschickung durch einen Trichter statt. Die Kammer am untern Ende der Trommel enthält die Feuerung, in diesem Falle eine Kohlenstaubfeuerung. Die calcinierte Schmelze fällt vom Ende der ersten Trommel in die zweite kleinere, auch rotierende Trommel, in der sich die Schmelze abkühlt. Es ist ein knieförmiges Rohr vorgesehen, durch das die von der heißen Schmelze vorgewärmte Luft der Verbrennungskammer zugeführt wird, um so die Abhitze nutzbar zu machen.

Man kann in einem THOMSENSchen Kryolithofen in 24 Stunden sechs Calcinationen vornehmen, braucht also etwa vier Stunden zu einer Calcination. Nach dieser Zeit wird die Schmelze aus dem Ofen herausgenommen. In ihr befinden sich etwa 75% des im Bauxit vorhanden gewesenen Aluminiumoxids in wasserlöslicher Form. Der größte Teil der im Bauxit als Sand enthaltenen Kieselsäure wird in diesem pyrogenen Verfahren mit aufgeschlossen, ebenso wie die Gesamtmenge der als Ton im Bauxit vorhandenen Kieselsäure. Beim nassen Verfahren geht nur die als Ton vorhandene Kieselsäure

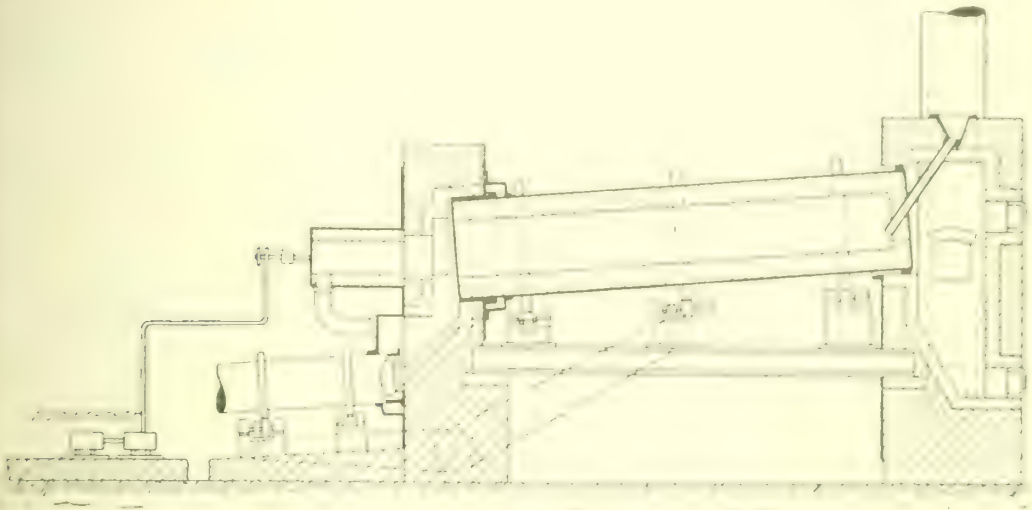


Abb. 105.

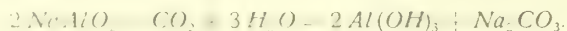
als Silicat mit in Lösung, während der Sand unangegriffen bleibt. Eine gute Trennung des rohen Bauxits von anhaftendem Sande durch Schlämmen ist also beim pyrogenen Verfahren wichtiger als beim nassen. Die Schmelzmasse ist krümelig und leicht zu zerkleinern. Sie erhält auf 1 Mol. wasserlösliche Tonerde 1,35 wasserlösliches  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sie wird gemahlen und dann rasch zur Auslaugung gebracht.

Die Auslaugung der gemahlene Schmelze muß schnell – in etwa zehn Minuten – vor sich gehen. Denn das Aluminat beginnt nämlich bei Gegenwart des unlöslichen Rückstandes sofort sich zu zersetzen (dieser Vorgang wird beim nassen Verfahren ausführlich besprochen werden) und alles sich hier schon auscheidende Tonerdehydrat geht ja verloren. Auch setzt man zur Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Aluminats dem Lösungswasser so viel Alkalatron zu, daß das Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$ , das ja in der Schmelze 1 : 1,35 betrug, auf 1 : 1,5 steigt. Die Auslaugung geht so vorstatten, daß man die fein gemahlene Schmelze in einen hölzernen Bottich einträgt, der die Alkalatronhaltige, durch eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzte Auslaugungsflüssigkeit erhält. Während des Eintragens wird die Lauge tüchtig umgerührt. Man erhält so eine Lauge von etwa 35° B $^{\circ}$ , die man nach zehn Minuten zur Filtration ablaufen läßt. Die Lauge ist sehr häufig goldgelb gefärbt, da sie Alkalichromat gelöst enthält, das sich beim Schmelzen aus dem ganz geringen Chromoxydgehalt des Bauxits gebildet hat (Weiser, Aluminiumindustrie, S. 28).

Man läßt die Lauge mit natürlichem Druck in die Filterpressen eintreten und bemüht sich, sie möglichst rasch durchzujagen, selbst wenn etwas Eisenoxyd mit durch die Tücher gehen sollte. Man legt nämlich mehr Wert darauf, die Filtration rasch zu vollenden, um die Lauge nicht zu lange mit den Rückständen in Berührung zu lassen, als auf eine vollständige Klarheit des Filtrats. Die abfiltrierte Lauge läßt man einige Stunden zur Klärung stehen und hebert dann von dem wenigen Eisenoxyd ab. Solche Schwierigkeiten der Filtration, wie sie bei der Rot-schlammfiltration des nassen Verfahrens zu besprechen sein werden, hat man bei den auf pyrogenem Weg erzeugten Laugen nie gehabt. Der Unterschied liegt wahrscheinlich darin, daß bei pyrogenem Aufschluß das Eisen größtenteils in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  verwandelt wird und erst beim Zusammentreffen mit Wasser in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  übergeht, während beim BAYERSchen Aufschluß das Eisenoxyd, gar nicht angegriffen wird, sondern in der Form, in der es im Oxyd vorhanden war, als  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zur Filterpresse gelangt.

Aus der geklärten Aluminatlauge kann man durch Eindampfen zur Trockne Natriumaluminat darstellen (vgl. den Absch. über Aluminate).

Die geklärten Laugen fließen nun in Zylinder von 3 m Höhe, die Carbonatoren, in denen das Aluminat durch eingeleitete Kohlensäure in Tonerdehydrat und Soda zerlegt wird:



Damit sich das Tonerdehydrat grob krystallinisch, in leicht filtrierbarer Form ausscheidet, muß die Lauge die richtige Konzentration und Temperatur haben. Man erhitzt die Lauge im Carbonator durch direkt eingeleiteten Dampf auf 50–90°. Bei dieser Temperatur gemessen, soll die Lauge 35° *Bé.* stark sein. Bei niedrigerer Temperatur fällt das Tonerdehydrat schleimig aus und reißt mehr von den gelösten Verunreinigungen mit nieder. Kieselsäure (und Phosphorsäure) fallen bei der Ausscheidung des Tonerdehydrats durch Kohlensäure unter allen Umständen zu einem beträchtlichen Teil mit aus, worauf BAYER ausdrücklich hinweist (*D. R. P.* 43977). Phosphorsäure kommt nun allerdings nur bei wenigen Bauxiten in Betracht. Aber das Ausfallen der Kieselsäure macht sich immer unangenehm bemerkbar; insbesondere da ein Gehalt des Tonerdehydrats an Kieselsäure bei der Aluminiumgewinnung sehr störend ist.

Diesen Kieselsäuregehalt suchen nun zwei Patente von KUNHEIM zu beseitigen. Nach dem einen (*E. P.* 14657) setzt man dem aufzuschließenden Bauxit so viel Natriumphosphat zu, daß auf 1 *Mol.* wasserlösliches  $\text{SiO}_2$  1,5 *Mol.*  $\text{P}_2\text{O}_5$  kommen; nach dem andern (*D. R. P.* 68394) gibt man in die fertige Aluminatlauge Natriumphosphat in der angegebenen Menge. In beiden Fällen soll hierdurch die Kieselsäure unlöslich ausgeschieden werden. Ein etwaiger Überschuß an Phosphorsäure wird durch Zusatz von Ätzkalk gefällt. Die COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS (*D. R. P.* 197881) empfiehlt, die fertige Aluminatlauge einige Stunden in einem Autoklaven unter einem Druck von etwa 7 *Atm.* zu erhitzen; hierbei fällt fast alle Kieselsäure als  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  aus, also in der Gestalt, in der sie auch beim nassen Aufschluß abgeschieden wird. Dieses Patent stellt also überhaupt nur eine Nutzenwendung der BAYERSchen Patente auf schon fertige Aluminatlauge dar. Behandlung der Aluminatlauge im Autoklaven unter Zusatz von Kalk, wobei die Kieselsäure als Calciumsilicat ausfällt, ist der Inhalt eines Patents von HALL (*D. R. P.* 138219). Durch Zusatz von Calciumaluminat zu der Natriumaluminatlauge will ein Patent von PENIAKOFF (*D. R. P.* 221376) die Kieselsäure in unlösliches Calciumsilicat überführen.

Die Weiterverarbeitung des gewonnenen Tonerdehydrats ist im Anschluß an den nassen Aufschluß beschrieben.

Die zweite technische Lösung des alkalischen Aufschlusses ist das BAYERSche Verfahren, so genannt nach seinem Erfinder Dr. BAYER, der das Verfahren Ende der Achtzigerjahre ausarbeitete, sich patentieren ließ (*D. R. P.* 43977 und 65604) und es zuerst in der Tentelewa (St. Petersburg), dann in einer Tonerdefabrik in Elabuga

eingeführt. Nach diesem Verfahren wird heute offenbar die überwiegende Hauptmenge des Tonerdehydrats gewonnen.

Der Gang der Fabrikation ist auf der schematischen Anlage einer Tonerdesulfatfabrik (Abb. 106) dargestellt.

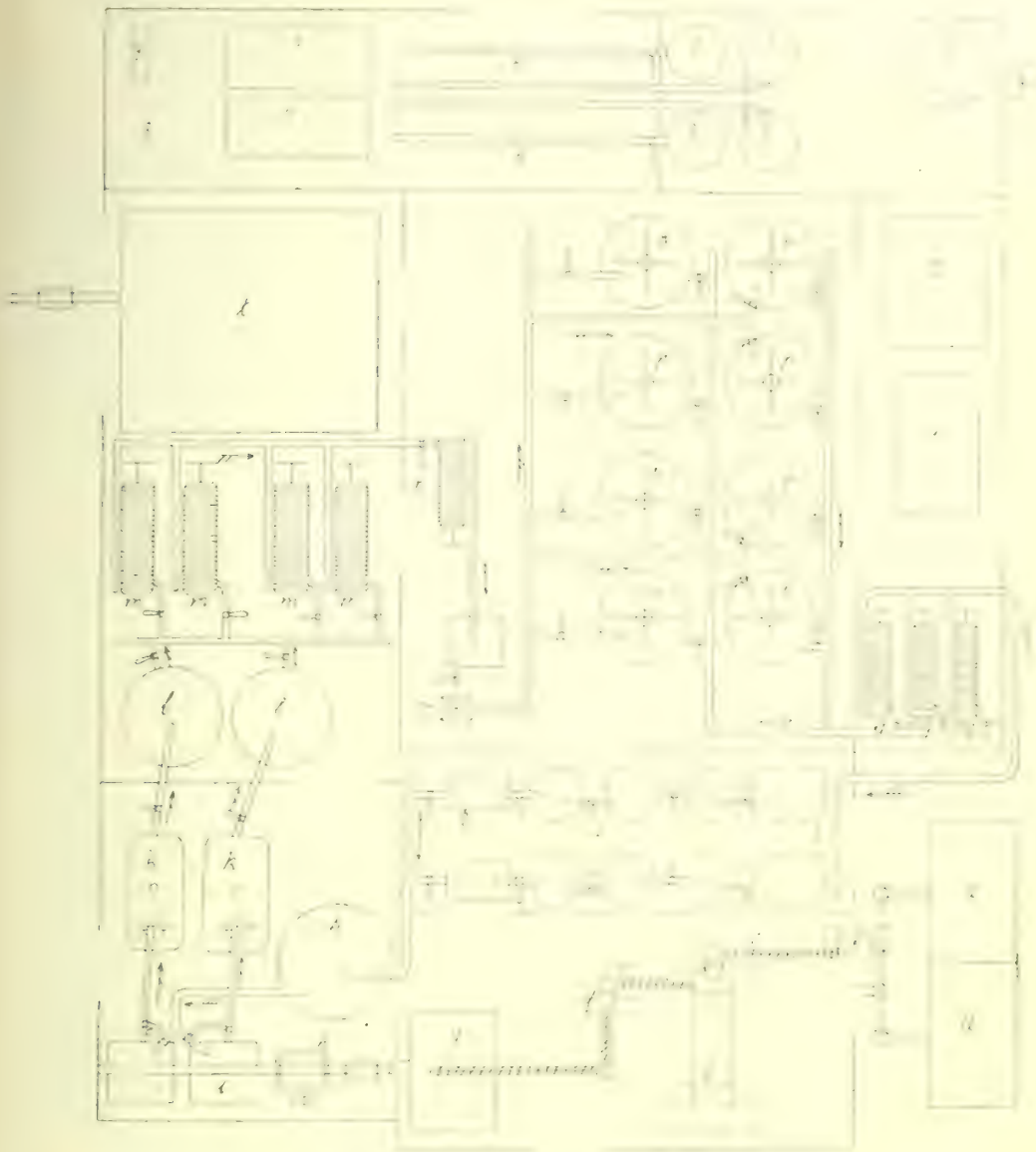


Abb. 106. Schematische Anlage einer Tonerdesulfat-Fabrik.

*a* Schuppen für Bauxit; *b* Wagen; *c* Transportschnecken; *d* Rösttrommel; *e* Elevator; *f* Kugelmühle; *g* Güter für gerösteten Bauxit; *h* Wage; *i* Mischgefäße; *k* Autoklaven; *l* Gefäße zum Verdünnen mit Wasser; *m* Filterpressen I; *n* Filterpresse II; *o* Pumpe; *p* Zersetzungszyylinder; *q* Filterpressen III; *r* Verdampfanlage; *s* Reservoir für Natronlauge; *t* Lager für Eisenoxydschlamm; *l* Trockenanlage; *z* Lager für Tonerde; *3* Säurereservoir; *4* Aufzug für Säureballons; *5* Auflösegefäße; *6* Gießraum; *7* Lager für Tonerdesulfat; *8* Verdickungsraum; *9* Umwälzpumpe. —→ Eisen-Bauxitlauge; —→ Aluminiumlauge; —→ Verdünnte Natronlauge; —→ Konzentrierte Natronlauge.

Zur Verarbeitung gelangt z. B. ein südfranzösischer Bauxit mit etwa 25% Eisenoxyd. Der Bauxit kommt in Brecken von Konstantin und großer zur Fabrik.

zunächst in einem Steinbrecher vorgebrochen, um ihn für die nun folgende Aufbereitung vorzubereiten. Durch die Calcination erreicht man dreierlei:

- a) man entzieht dem Bauxit eine gewisse Menge Wasser (nie alles), das die Aufschlußlauge unnötig verdünnen würde;
- b) man kann den Bauxit nach dem Glühen leichter fein mahlen als in rohem Zustande;
- c) man entfernt die im Bauxit fast stets vorhandene organische Substanz, die sich andernfalls in der Aluminatlauge anreichern und hier die Abscheidung des Tonerdehydrats erschweren würde.

Man nimmt das Glühen des Bauxits in zwei rotierenden Trommeln vor, die in der gleichen Weise funktionieren wie die Trommeln des rotierenden Calcinerofens (Abb. 2). Die Trommeln sind nur etwas anders angeordnet. Man legt die beiden, in diesem Falle gleich langen Rohre übereinander und gibt dem obern eine Neigung nach rechts, dem untern eine nach links. Der Bauxit wird durch eine Schnecke automatisch in die obere Trommel eingetragen und beim langsamen Weitergleiten von den entgegenströmenden Feuergasen geglüht. Von der Austrittsöffnung des obern Rohres fällt er in die Eintrittsöffnung des untern Rohres, in dem er sich in entgegengesetzter Richtung weiterbewegt und dabei abkühlt. Die Heizung kann, wie auf der Zeichnung des rotierenden Calcinerofens, eine Kohlenfeuerung oder auch eine Gasfeuerung sein. Man erhitzt den Bauxit auf 350–400°. Bei dieser Temperatur wird alle organische Substanz sicher zerstört und das Aluminiumoxyd behält die Eigenschaft bei, sich in Ätznatron leicht zu lösen; ein Erhitzen bis zur Rotglut ist zu vermeiden, da hierbei die Löslichkeit des Aluminiumoxyds in der Aufschlußlauge schon merklich vermindert wird.

Transportschnecke und Elevator befördern den geglühten Bauxit darauf zur Kugelmühle. Eine äußerst feine Zerkleinerung ist ganz besonders beim BAYERSchen Verfahren Vorbedingung für eine gute Ausbeute an Aluminat.

Von der Kugelmühle gelangt der nun für den Aufschluß bereite Bauxit in einen siloartigen Aufbewahrungskasten, aus dem er nach Bedarf entnommen werden kann. Die berechnete und in kleinen Karren auf der Dezimalwage abgewogene Menge Bauxit wird in einem Mischgefäß mit der aus dem Betrieb zurückkehrenden, auf 46° B $\phi$ . konzentrierten Aufschlußlauge durcheinander gerührt und dann in den tiefer stehenden Autoklaven hinabgelassen.

Die Arbeit dieses Autoklaven ist das Charakteristische für das nasse Aufschlußverfahren. In ihm wird die Tonerde in Natriumaluminat übergeführt, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Das normale Aluminat von der Formel  $Na_2AlO_3$  enthält auf ein Äquivalent  $Al_2O_3$  drei Äquivalente  $Na_2O$  oder auf 102 Gew.-T.  $Al_2O_3$  186 Gew.-T.  $Na_2O$ ; das Metaluminat  $NaAlO_2$  enthält auf 102 Gew.-T.  $Al_2O_3$  62 T.  $Na_2O$ . Der Idealzustand wäre nun, wenn man mit dem dem Metaluminat entsprechenden Verhältnis von Tonerdeoxyd zu Ätznatron arbeiten könnte; diese Arbeitsweise würde den geringstmöglichen Verbrauch und daher auch geringstmöglichen mechanischen Verlust an dem verhältnismäßig teuren Ätznatron gestatten. Man würde so zugleich mit der geringsten Menge Lösungsmittel auskommen und die geringsten Kosten für Brennstoffverbrauch beim Konzentrieren der Aufschlußlauge haben. Man hat aber gefunden, daß man mit diesem Verhältnis 1:1 niemals auskommt. Aus einer Aluminatlösung nämlich, die 1  $Al_2O_3$  auf 1  $Na_2O$  enthält, scheidet sich schon beim Abfiltrieren des unlöslichen Rückstandes ein großer Teil des Tonerdehydrats wieder ab, der so verloren geht. Man muß immer mit einem Überschuß von  $Na_2O$  über das Verhältnis 1:1 hinaus rechnen. In Wirklichkeit arbeitet man also auf eine Lauge hin, die auf 1  $Al_2O_3$  1,75–1,85  $Na_2O$  oder auf 102 Gew.-T.  $Al_2O_3$  108,5–114,5 T.  $Na_2O$  enthält. Doch ist dieses Verhältnis für verschiedene Bauxite verschieden, und man kommt im allgemeinen mit umso geringerer Menge Ätznatron aus, je weniger unlöslichen, abzufiltrierenden Rückstand der betreffende Bauxit hinterläßt. Auch wird man bei der Inbetriebsetzung einer neuen Anlage einen ziemlich großen Überschuß an Ätznatron nehmen und wird dann in dem Maße, wie der ganze Betrieb, insbesondere das später zu besprechende Ausrühren, sicher funktioniert, allmählich auf das Verhältnis 1:1,8, ja wohl auch noch tiefer herabgehen können.

Dr. BAYER empfiehlt einen Autoklaven von 3000 mm Länge, 1200 mm Durchmesser und 3500 l Inhalt; mit diesem soll man in 24 Stunden bequem 6000–7000 kg Bauxit aufschließen können. Der Autoklav ist aus Gußeisen gefertigt; in ihm bewegt sich ein Flügelrührer, der Lauge und Bauxit gut durcheinander mengt. Stutzen für Einführung eines Manometers und eines Thermometers sind vorgesehen. Zur Beheizung des Autoklaven ist an seiner Unterseite ein Mantel angebracht, durch den Dampf geleitet wird. Den nötigen Betriebsdampf liefert eine Hochdruckdampfmaschine, oder man benutzt den Dampf einer Niederdruckdampfmaschine und schaltet vor dem Autoklaven einen leistungsfähigen Dampfüberhitzer ein. Jedenfalls muß man im Autoklaven einen Druck von 4 Atm. erreichen können. Die Temperatur der Lauge während des Aufschlusses soll 160–170° betragen; doch scheint das Optimum noch höher zu liegen als diese Zahl, die der Angabe des BAYERSchen Patentes entspricht. Die Zeitdauer des Aufschlusses hängt von sehr vielen Faktoren ab: von der chemi-

sehen Beschaffenheit des Bauxits, so ist es notwendig, das Aufschließen des Bauxits durch den Autoklaven zu bewerkstelligen. Man bringt bei dem Aufschluß im Autoklaven das Bauxit in die Form, die der Autoklave vermag, und füllt es in wasserlösliche Form. In einer Autoklave mußte man in 24 Stunden das Aufschließen des Bauxits bewerkstelligen, wobei also sechs Stunden auf einen Aufschluß kommen, also sechs Stunden auf die Entleerung des Autoklaven. Die Entleerung des Autoklaven erfolgte mit einem Rohr, das durch den Deckel des Autoklaven vorgeschoben ist. Dieses Rohr reicht bis zum Boden, durch dieses Rohr wird die Lauge nach Beendigung des Aufschlusses durch den im Autoklaven herrschenden Druck herausgesaugt.

In der Behandlung des Autoklaven suchte man lange Zeit die schwierigste Seite des BAYERSchen Verfahrens. Noch 1901 behauptete BRONN (*Z. angew. Ch.* **14**, 852 [1901]), das nasse Verfahren scheitere an der „Apparatenfrage“, und er führt dabei an, daß eine „bekannte süddeutsche Fabrik“ – gemeint sind wohl Gebrüder GIULINI in Mannheim – das nasse Verfahren eingeführt, aber nach mehreren Jahren erfolglosen Arbeitens es wieder aufgegeben habe. Später aber für die Firma GIULINI, nachdem die BAYERSchen Patente, die sie 15 Jahre lang besessen, schon abgelaufen waren, eine große Neuanlage für Tonerdegewinnung nach dem nassen Verfahren eingerichtet und dadurch selbst für die Überlegenheit dieses Verfahrens gezeugt.

Auch die Gefährlichkeit des Autoklavenaufschlusses, die BRONN an der zitierten Stelle behauptet, entspricht nicht dem Sachverhalt. Die Explosion in Gardanne, die BRONN als Explosion eines Autoklaven bezeichnet, wurde noch von BAYER selbst als eine Dampfkessel-Explosion bezeichnet, die mit dem Autoklaven an sich gar nichts zu tun hatte. Auch in der Zeit, da BAYER seinen Autoklaven noch mit direktem Feuer heizte, was später wegen leichten Anbrennens der dickflüssigen Lauge an den Wänden aufgegeben wurde, ist niemals eine Explosion eines Autoklaven vorgekommen.

Nicht der Aufschluß im Autoklaven, sondern die jetzt folgende Operation, das Abfiltrieren des unlöslichen Rückstandes hat der Einführung des nassen Verfahrens die größten Schwierigkeiten gemacht. Der unlösliche Rückstand, in der Technik „Rotschlamm“ genannt, enthält zunächst die Gesamtmenge des im Bauxit vorhandenen gewesenen Eisenoxyds, wahrscheinlich in der ursprünglichen Form als  $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ . In dieser Form ist das Eisenoxyd sehr schwer zu filtrieren; es geht sehr leicht durch die Filtriertücher hindurch, bleibt in der Aluminatlauge suspendiert und verhindert so die Gewinnung eines absolut eisenfreien Tonerdehydrats. Außer Eisenoxyd findet sich im Rotschlamm der Titangehalt des Bauxits wieder. Beim Aufschluß geht  $TiO_2$  in unlösliches Natriummetatitanat  $NaHTiO_3$  über, das sich beim Auswaschen mit Wasser in ein saures Natriummetatitanat verwandelt; dieses hat die Formel  $NaHTiO_3$ , resp.  $2Na_2O \cdot 5TiO_2 \cdot 5H_2O$ . Bei diesem Vorgang werden also für 80 T.  $TiO_2$  62 T.  $Na_2O$  zum Aufschließen gebraucht, 31 T.  $Na_2O$  gehen mit dem sauren Titanat dauernd verloren, und es entstehen 120 T. unlöslicher Rückstand, der abfiltriert werden muß. Bei dem oft recht bedeutenden Titangehalt der Bauxite bedingt die Bildung dieses Salzes einen beträchtlichen Verlust an Alkali und zugleich eine Vermehrung des abzufiltrierenden Rotschlammes, wodurch Waschwassermengen und Konzentrationen derselben wieder wachsen.

Noch viel schlimmer als Titansäure wirkt in dieser Hinsicht aber die Kieselsäure. Diese ist ja im rohen Bauxit zum Teil als Sand, zum Teil als Aluminiumsilicat, als Ton, vorhanden. Für den nassen Aufschluß hier kommt, wie schon erwähnt, nur die als Ton vorhandene Kieselsäure in Betracht. Während der Sand nämlich von der konz. Ätznatronlauge so gut wie nicht angegriffen wird, wird der Ton vollkommen zersetzt, und die Kieselsäure tritt größtenteils in Form von der Formel  $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 9H_2O$  an. Was also aus 240 T. Kieselsäure einen Verlust von 103 T.  $Al_2O_3$  und 60 T.  $Na_2O$  und eine Vermehrung des Rückstandes um 505 T., und ferner einen weiteren, wie schon besprochen, Verluste und Kosten. Außerdem aber wirkt das ausgeschiedene Silicat

in den Filterpressen noch zersetzend auf die Aluminatlauge, so daß hier weitere Tonerde entsteht. Aus dieser Betrachtung erhellt, wie ausschlaggebend für die beiden alkalischen Verfahren der Kieselsäuregehalt des Bauxits ist.

Früher preßte man die Lauge mit Druckpumpen in die Filterpressen und ließ sie dann noch durch Cellulosefilter. Die Filtriertücher verstopften sich häufig und ließen keine Flüssigkeit mehr durch, oder die Laugen liefen trübe (mit suspendiertem Eisenoxyd) durch. Seit man die Laugen nur mit dem Druck, den ein Höhenunterschied von 5–6 m zwischen Aluminatreservoir und Filterpresse hervorruft, in die Filterpressen schickt, ist dieser Übelstand beseitigt. Auch hat man die Cellulosefilter aufgegeben und schickt statt dessen die fast klaren Laugen nach dem Passieren der ersten Filterpressen nur noch durch eine zweite kleinere.

Das Bild, das das Filtrieren des Rotschlammes in einem modernen Betriebe gewährt, ist also folgendes: die aus dem Autoklaven heiß abgedrückte Lauge von etwa 50° B $\epsilon$  wird in einem Mischgefäß mit Wasser auf etwa 30° B $\epsilon$  verdünnt. Zum Verdünnen der Aufschlußlauge benutzt man die angereicherte Waschflüssigkeit, von der bald die Rede sein wird. Bei der Verdünnung soll die Lauge eine Temperatur von etwa 60° annehmen. Die verdünnte Lauge fällt nun durch Rohrleitungen zu den Filterpressen herab, die 5–6 m tiefer angeordnet sind als die Aluminatreservoirs. Schon ein Höhenunterschied von 40–50 cm ist von Einfluß auf die Klarheit der Aluminatlauge und die richtige Ausfüllung der Rahmen durch die Kuchen. Auch die Filterpresse II ist tiefer angeordnet als die vier ersten Filterpressen, die nebeneinander arbeiten. Die Auswaschung des Rotschlammkuchens erfolgt mit den dazu bestimmten vier Waschlauge systematisch. Nachdem die stärkste Waschlauge zum Auswaschen verwandt worden ist, dient sie zum Verdünnen der Aufschlußlauge in dem Mischgefäß. Die zweit- und die drittstärkste Waschlauge folgen im Auswaschen der stärksten; die vierte Waschlauge besteht aus reinem Wasser und wird jedesmal erneuert.

Die Rotschlammkuchen, die ja in der Hauptmenge aus Eisenoxyd bestehen, werden manchmal als Gasreinigermasse (Luxsche Gasreinigermasse) verwendet; auch auf Eisen hat man sie versuchsweise verhüttet. Doch ist der Rotschlamm kein regelmäßig abzusetzendes Nebenprodukt und daher im allgemeinen als wertlos anzusehen.

Die ganze Filtration ist eine heikle Aufgabe. Köhlen sich die Laugen zu tief ab, obgleich alle hierher gehörigen Rohrleitungen mit Wärmeschutzvorrichtungen umgeben sind, so erstarrt der ganze Rohrinhalt zu festem Aluminat. Filtriert man zu rasch, so läuft die Lauge trüb. Man schwebt also dauernd zwischen diesen beiden Gefahren, und häufig muß man eine ganze Rohrleitung auseinandernehmen, um das erstarrte Aluminat zu entfernen. Dadurch, daß man in dem zur Filtration bestimmten Raum alle Rohrleitungen doppelt vorsieht, verhindert man, daß bei derartigen Betriebsstörungen die ganze Anlage feiern muß.

Die der Filterpresse II klar entströmende Aluminatlauge fließt zu einem Sammelbassin, aus dem sie durch eine Zentrifugalpumpe in die Zersetzungszyylinder befördert wird. In diesen Zylindern wird die Aluminatlauge unter der Einwirkung suspendierten Tonerdehydrats und unter starkem Rühren in Tonerdehydrat und freies Ätznatron zerlegt.

Dieser interessante Vorgang wurde von BAYER schon 1887 beobachtet und nutzbar gemacht (D. R. P. 43977), während er sich das nasse Aufschlußverfahren erst 1892 patentieren ließ. Der Inhalt des P. 33977, das sog. „Ausrührverfahren“, kann natürlich auch auf Aluminatlaugen angewandt werden, die nach dem pyrogenen Aufschlußverfahren dargestellt sind. Über die theoretischen Grundlagen des Ausrührens hat A. DITTE Verschiedenes veröffentlicht. Eine rein mechanische Wirkung des Tonerdehydrats liegt jedenfalls nicht vor; man hat versucht, mit Sand, Glas und ähnlichen Materialien dasselbe zu erreichen, ohne aber die gewünschte Wirkung ausüben zu können. Vielleicht beruht das Ausrühren auf der Bildung einer unlöslichen Verbindung, in der  $Al(OH)_3$  sowohl als Säure wie als Base wirkt. Wenn das Ausrühren ein technisch brauchbares Ergebnis haben soll,

müssen viele Bedingungen zugleich richtig eingehalten werden. Die zu beachtenden Punkte sind folgende:

- das Verhältnis von  $Al_2O_3$  zu  $Na_2O$  in der Aluminatlauge,
- die Konzentration der Lauge,
- die Temperatur der Lauge,
- die Art des Rührens,
- die Anwesenheit von organischer Substanz,
- die Beschaffenheit des die Zersetzung der Lauge erregenden Tonerdehydrats.

Das Verhältnis des Aluminiumoxyds zu  $Na_2O$  in der Aluminatlauge beträgt, wie erwähnt, im Durchschnitt 1:1,8. Die spontane Zersetzung beim Ausrühren ist nun umso günstiger, je mehr sich die Zusammensetzung der Lauge dem idealen — aber aus schon geschilderten Gründen nicht erreichbaren — Verhältnis 1:1 nähert. Immerhin wird man sich also bemühen, so wenig überschüssiges Ätznatron wie möglich zu verwenden. Andererseits aber sorgt man dafür, daß die Aluminatlauge möglichst rasch in den Zersetzungszyylinder gelangt, man schaltet also zwischen Filterpresse und Zersetzungszyylinder keine Reservoirs mehr ein, in denen immer schon ein Teil des Tonerdehydrats zu fällen würde, sondern pumpt die Lauge sofort aus dem Sammelbassin in die Zylinder.

Der Konzentration der zur Zersetzung gelangenden Lauge sind verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt. Eine Konzentration von 24–25° Bé. gilt als Optimum. Die im Mischgefäß auf etwa 30° Bé. verdünnte rote Aufschlamm-Lauge verliert durch die Trennung vom Rotschlamm etwa die gewünschte Konzentration von 24–25° Bé. Arbeitet man bei größerer oder geringerer Konzentration, so scheitert doch zu wenig Tonerdehydrat ab; man erhält dann eine zersetzte Lauge, in der das Verhältnis von  $Al_2O_3$  zu  $Na_2O$  1:5 bis 1:5,5 beträgt, während eine richtig zersetzte Lauge bei einer Konzentration von 21–22° Bé. eine Zusammensetzung von 1  $Al_2O_3$  auf 6  $Na_2O$  aufweisen soll.

Von äußerster Wichtigkeit ist ferner die Einhaltung der richtigen Temperatur während der Zersetzung. Sie soll zwischen 25 und 35° liegen, da unter 25° die Zersetzung zu träge vorstatten geht und über 35° ein Tonerdehydrat entsteht, das als Erreger für die Zersetzung neuer Aluminatlösungen weniger günstig wirkt als das zwischen 25 und 35° gefällte Tonerdehydrat. Man muß schon bei Anlage der Fabrik Rücksicht darauf nehmen, daß die Zersetzungszyylinder so aufgestellt werden oder so mit Wärmesolution umgeben werden, daß innerhalb von ein- einhalb bis zwei Tagen in ihnen kein größerer Temperaturabfall als 10° stattfindet. Sind die Laugen, die aus den Rotschlammfilterpressen kommen, wesentlich wärmer als 35°, so werden sie in einer in die Leitung eingebauten, leicht zu regulierenden Wasserkühlanlage auf 35° abgekühlt, ehe man sie in die Zersetzungszyylinder laufen läßt.

Sodann ist die Art des Rührens von Einfluß auf die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Ausscheidung des Tonerdehydrats. Während MAYOR früher die Rührung durch Flügelrührer vornahm, die auf dem Boden der Zylinder gelagert waren und 25–30 Umdrehungen in der Minute machten, ist man heute zu einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 50–60 Touren pro Minute übergegangen. Auch hat sich herausgestellt, daß man bei Verwendung zweier kleinerer Rührer bei gleich gutem Ausrühren mit bedeutend weniger Kraftverbrauch auskommt als bei einem großen. Genaue Angaben über den Kraftverbrauch lassen sich nicht geben, er hängt von der Gestalt der Rührflügel, der Art der Lagerung und Kraftübertragung und der Tourenzahl ab. Diese Frage des Kraftbedarfs spielt eine große Rolle in

Streit zwischen Dr. BAYER und der Firma GIULINI. BAYER hatte einen Kraftverbrauch von 0,33 PS gesprochen, während GIULINI erklärte, man benötige 2,7 PS auszukommen. Worauf die enorme Differenz beruhte, wurde nicht angegeben.

Die Anwesenheit von organischer Substanz in der Aluminatlauge übt einen sehr störenden Einfluß auf das Ausrühren aus. Daß die Entfernung der organischen Substanz aus dem Bauxit durch Calcinieren des rohen, vorgebrochenen Bauxits bewirkt wird, wurde oben schon dargelegt. Fehlt die Calcinieranlage, so verharrt sich die lösliche organische Substanz in der Aluminatlauge an und verzögert und verringert den Erfolg des Ausrührens.

Wie stark und für die Rentabilität des ganzen Verfahrens entscheidend dieser Einfluß sein kann, zeigten die Betriebserfahrungen einer neu eingerichteten Fabrik in Riga. Diese hatte zunächst keine Calcinieranlage angelegt und hatte infolgedessen nach dreimonatlichem Arbeiten eine Aluminatlauge in Betrieb, die trotz fünftägigen Rührens sich nicht weiter als bis zum Verhältnis  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  zu  $4,4 \text{ Na}_2\text{O}$  zersetzte, während BAYERS Vorschrift für die zersetzte Lauge doch  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  auf  $6 \text{ Na}_2\text{O}$  verlangt. Infolgedessen war in der Fabrik in Riga die Menge des gewonnenen Tonerdehydrats zu gering, und die wieder in den Betrieb zurückgeführte, konz. Lauge, die ja zu viel Tonerde enthielt, konnte nicht genügend viel Bauxit aufschließen. Der Grund der schlechten Zersetzung lag nur in dem starken Gehalt an organischer Substanz. Der Vergleich der Angaben über die zur Entfärbung von 25 cm Aluminatlauge verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung ließ denn auch die Anreicherung der organischen Substanz klar als Störfaktor erkennen. Denn während BAYER als normal einen Verbrauch von 0,4–0,6 cm Kaliumpermanganatlösung ( $1 \text{ cm} = 0,004159 \text{ g Fe}$ ) angibt, hatte die Fabrik in Riga einen Verbrauch von 7,2 cm auf 25 cm Lauge. Und derselbe Übelstand scheint auch hauptsächlich an dem Mißerfolg der ersten Anlage der Gebrüder GIULINI Schuld gewesen zu sein; in dieser Anlage war nämlich ursprünglich auch kein Calcinerofen vorgesehen.



Abb. 107

Und schließlich ist noch von hervorragender Wichtigkeit die Verwendung eines guten Tonerdehydrats als „Erregers“. Der beste Erreger entsteht nur zwischen 25 und 35°. Oberhalb von 35° fällt das Tonerdehydrat zu grobkristallinisch und schwer aus; es bietet dann nicht genügend Oberfläche dar, um auf neue Aluminatlauge rasch und vollständig genug zersetzend zu wirken. Der Betriebsleiter muß also immer das unter den günstigsten Umständen ausgefallene Tonerdehydrat als Erreger zur Zer-

setzung neuer Aluminatlauge reservieren. Das weniger gut ausgefallene Tonerdehydrat wird abfiltriert, ausgewaschen und für die Darstellung von calcinierter Tonerde oder von Aluminiumsulfat verwendet.

Unter Berücksichtigung aller dieser Punkte muß das Ausrühren also etwa folgendermaßen verlaufen: die Lauge von 24–25° Bé. wird aus dem Sammelbassin der Filterpresse sofort in die Zersetzungszyylinder gepumpt. Diese sind zylindrische Gefäße von 2500 mm und 5000 mm Höhe. Abb. 107 (nach dem D. R. P. 43977) stellt einen Zersetzungszyylinder dar, wie BAYER ihn angegeben hat. Das Rührwerk der Zersetzungszyylinder wird sogleich beim Einfüllen in Bewegung gesetzt. Die Lauge hat beim Eintritt in die Zylinder eine Temperatur von 35°. Man rührt nun mit 60 Touren pro Minute 36–48 Stunden lang; nach spätestens 48 Stunden enthält die klare Lauge 1 Mol. Tonerde auf 6 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  bei 21–22° Bé. Konzentration. Jetzt filtriert man in Filterpressen so viel Tonerdehydrat, wie sich aus einem Drittel des Zylinderinhalts ausscheidet, ab und wäscht es sorgfältig aus. Muß man noch mehr zersetzte Aluminatlauge abfiltrieren, als mit dem ersten Drittel Tonerdehydrat schon durchgelaufen ist, so filtriert man weiter, braucht aber das Tonerdehydrat nicht auszuwaschen, da es wieder in die Zersetzungszyylinder zurückgegeben wird. Zwei Drittel des Gesamteinhalts eines Zersetzungszyinders an Tonerdehydrat bleiben also immer im Zylinder, um als Erreger für die neue Aluminatlauge zu dienen.

Die Hauptschwierigkeit des Ausrührens ergibt sich beim Inbetriebsetzen einer neuerrichteten Anlage. Es steht dann noch kein richtig gefälltes Tonerdehydrat zu Erregerzwecken in genügender Menge zur Verfügung, und es kann mehrere Wochen dauern, bis das Ausrühren so gut vonstatten geht, daß man nach 36–48 Stunden Rühren eine Lauge mit  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  auf  $6 \text{ Na}_2\text{O}$  und ein Tonerdehydrat von guten Erregereigenschaften erhält. Das aus einem pyrogenen Betrieb stammende, mit

Kohlensäure ausgefällte Tonerdehydrat kann nicht als Erzeuger kaum verwendet, da es die Zersetzung der Aluminatlauge nur langsam und unvollständig hervorruft.

Das ausgewaschene Tonerdehydrat ist blendend weiß. Nach den Angaben der BRITISH ALUMINUM CO. enthält das von ihr dargestellte Tonerdehydrat nur 0,02%  $\text{SiO}_2$ . Dieser geringe Kieselsäuregehalt ist einer der Hauptvorteile des durch Ausröhren erzeugten, gegenüber dem mit Kohlensäure gefällten Tonerdehydrat. Es wurde schon weiter oben angeführt, daß das beim nassen Aufschluß entstehende  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  zum größten Teil in unlöslicher Form bei dem Rotschlamm bleibt; ein kleiner Teil allerdings – BAYER bezeichnet die Höchstgrenze 5% der vorhandenen Kieselsäure – geht in gelöstem Zustande mit in die Aluminatlauge. Während nun aber beim Ausfällen mit Kohlensäure der gelöste Kieselsäure größtenteils mit in den Tonerdehydratschlag geht, bleibt sie beim Ausröhren in der Lauge gelöst. Beim Ausfällen mit Kohlensäure kann man den Kieselsäuregehalt kaum unter 0,3% herunterdrücken.

Was den Eisengehalt des dargestellten Tonerdehydrats angeht, so sei folgendes erwähnt. Bei gut geleiteter Filtration ist das Tonerdehydrat immer als technisch eisenfrei zu bezeichnen: oft kann man analytisch auch nicht die geringste Spur Eisen nachweisen. Trotzdem wurde bei der Einführung des BAYERSchen Verfahrens in der Rigaer Fabrik und bei Gebrüder GIULINI über einen unverhältnismäßig großen Eisengehalt des fertigen Tonerdehydrats geklagt. Es kann sich hier entweder um Eisenrost handeln, der im Anfange des Betriebes sich den Laugen beimengte, so lange die eiserne Apparatur noch nicht völlig blank gearbeitet war, oder es handelte sich um Ferroeisen, das aus dem Titaneisen des Bauxits ( $\text{FeTiO}_3 = \text{Ilmenit}$ ) stammt. Wie erwähnt, hatten diese beiden Fabriken nämlich zunächst keine Calcineranlage errichtet. Erst beim Calcinieren nun wird etwa vorhandenes Ferroeisen zu Ferrieisen oxydiert, welches letzteres sicher nicht mit in die alkalische Lauge geht. Im Prinzip des BAYERSchen Verfahrens liegt ein Eisengehalt des Tonerdehydrats auf jeden Fall nicht vor, und tatsächlich erhält man nach BAYER ein Tonerdehydrat, das auch den empfindlichsten Ansprüchen an Eisenreinheit des aus ihm dargestellten Aluminiumsulfats genügt.

Wenden wir uns nun wieder zu der zersetzten Aluminatlauge, die wir verlassen haben, nachdem sie in den Filterpressen von dem in ihr suspendierten Tonerdehydrat befreit worden war. Sie hat in diesem Zustand eine Konzentration von 21–22° *Bé.* und soll nun wieder auf 46° *Bé.* gebracht werden, um zum Aufschließen neuer Bauxitmengen zu dienen. Diese Konzentration nimmt man in einer Mehrkörperverdampfanlage vor. Auf der schematischen Anlage sind zwei Dreikörperverdampfapparate angedeutet; doch kann man die Körper auch so schalten, daß sie im Double-Effet arbeiten. Die Wirkungsweise der Verdampfanlage ist hier die eines jeden Mehrkörperverdampfapparates, wie sie z. B. aus der Zuckerindustrie bekannt ist; sie ist nicht für die Tonerdeindustrie speziell charakteristisch, und es wird deshalb nicht näher auf sie eingegangen (s. Abdampfen). Die konzentrierte Ätznatronlauge läßt man erkalten und eine Zeitlang stehen; aus ihr scheidet sich jetzt der in Lösung gewesene Anteil des  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und eine geringe Menge Soda aus, die stets durch die nicht vermeidliche Aufnahme von Kohlensäure entsteht. Von diesen Ausscheidungen trennt man die Lauge durch Abzentrifugieren; erst die so geklärte Lauge fließt in die Rührkessel für Bauxitlösung (die Gefäße zum Absitzenlassen und die Zentrifugen sind im allgemeinen nicht dargestellt).

Das feuchte Tonerdehydrat wird aus der Filterpresse herausgenommen, es löst sich leicht wie ein nasser Kuchen aus der Form herauslösen. Will man nun trockenes Tonerdehydrat für die Fabrikation von Tonerdesulfat oder von anderen Aluminiumsalzen darstellen, so trocknet man das Tonerdehydrat in einer Dampftrockenanlage.

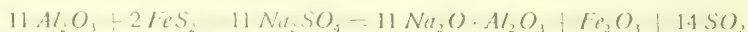
Eine solche Trockenanlage (z. B. eine von der Firma Gebrüder BURBERG in Mettmann konstruierte) ist folgendermaßen eingerichtet:

In einem gemauerten Raum sind rechts und links je eine Trockenkammer angebracht, die je aus fünf Roste zum Auflegen der das feuchte Tonerdehydrat tragenden Bleche enthält. An den beiden Außenseiten sind die schmiedeeisernen Heizschlangen eingebaut, durch die Maschinenabdruck geht. Die eintretende Luft steigt zwischen den Heizschlangen empor, erwärmt sich hierbei und fällt nun über die mit feuchtem Tonerdehydrat beladenen Bleche herab, wobei sie die feuchten Dämpfe mit sich fortführt. Zwei Ventilatoren, die an dem zentralen Abzugskanal angebracht sind, bewirken, daß ein kräftiger Luftzug durch die ganze Anlage geht.

Im Anschluß an das BAYERSche Aufschließverfahren sei noch der Versuch erwähnt, Bauxit durch Ätznatronlauge unter gewöhnlichem Druck aufzuschließen, der in drei Patenten beschrieben ist (BRADBURN & PENNOCK, *D. R. P.* 67504, *Griesheim*, *D. R. P.* 182775, Fr. CURTIUS & Co., *D. R. P.* 175416). Nach dem Patent von *Griesheim* soll man durch ein Erhitzen des Bauxits mit Ätznatronlauge auf 350–500° (mit Atzkalilauge schon bei 180–200°) im offenen eisernen Kessel einen technisch brauchbaren Aufschluß erzielen und so die Autoklaven vermeiden können. Doch scheint nirgends in dieser Weise gearbeitet zu werden.

Während bei den beiden bis jetzt besprochenen alkalischen Aufschließverfahren das Tonerdehydrat das einzige Produkt oder doch wenigstens das Hauptprodukt des Fabrikationsvorganges ist, existieren noch zwei andere Verfahren zur Darstellung von Aluminiumoxydhydrat, bei denen dieses nur eines der Ziele der Fabrikation ist. Diese Verfahren sind das von PENIAKOFF und das von O. SERPEK. Dies letztere Verfahren, das die Tonerdeerzeugung mit einer Fabrikation von großer Wichtigkeit und unabsehbarer Entwicklungsfähigkeit, der Ammoniakindustrie, eng verknüpft, wird an anderer Stelle ausführlich geschildert (vgl. den Artikel über Aluminiumnitrid). Das Verfahren von PENIAKOFF sei jetzt hier behandelt.

PENIAKOFF verband die Gewinnung der Tonerdeverbindungen mit den wichtigsten Teilen der anorganischen Großindustrie, mit der Darstellung des Natriumsulfats, der Soda und der Salzsäure. Seine Ausgangsmaterialien sind Pyrit, Bauxit und Kochsalz. Pyrit wird mit Bauxit und Natriumsulfat zusammengeschmolzen; es entstehen, etwa nach der Gleichung



Natriumaluminat, Eisenoxyd und schweflige Säure. Die schweflige Säure wird nach dem HARGREAVESchen Prozeß verwendet, um aus Kochsalz Natriumsulfat und Salzsäure zu gewinnen; die Aluminatlauge wird mit Kohlensäure, die in Kalköfen dargestellt wird, in Tonerdehydrat und Soda zerlegt. Man gewinnt so also dieselben Produkte Sulfat, Soda und Salzsäure (Chlor), die der LEBLANC-Prozeß liefert, außerdem aber noch Tonerdehydrat. Während jedoch dieser Prozeß in seiner Gesamtheit keinen Eingang in die Technik gefunden hat, haben einige Fabriken ihn in die Wirklichkeit übersetzt, soweit die Tonerdefabrikation in Betracht kommt.

An Stelle der teuren Soda das billigere Natriumsulfat zum Aufschließen von Bauxit zu verwenden, mußte ja schon lange als ein lohnendes Problem erscheinen. Und so behandeln denn auch mehrere Patente diesen Gegenstand. In Betracht kommen hier die Patente von LAUR (*D. R. P.* 52726), von MÜLLER (Leopoldshall) (*D. R. P.* 230118), FLEISCHER (*D. R. P.* 62265), CLEMM (*D. R. P.* 180554 und 185030). Ihnen allen gemeinsam ist das Zusammenschmelzen von Bauxit, Natriumsulfat und Kohle, das Auslaugen der Schmelze und die Zerlegung der entstandenen Aluminatlösung. Sie alle leiden darunter, daß beim Zusammenschmelzen der drei Materialien das Eisen des Bauxits zum Teil in Eisensulfid übergeht, das mit Alkalisulfid zu einer Verbindung etwa von der Formel  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2 \text{FeS}$  zusammentritt. Diese ist im Wasser löslich und verunreinigt so die Aluminatlösung, indem sie ihr

eine tiefdunkle Farbe erteilt. FEISSCHNEIDER und MULLER unterwerfen Aluminium zu schwefeliger, indem sie der Schmelze Kalk zuzusetzen, um so möglichst rasch Eisen als  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  zu fällen zu versuchen und eine reine Aluminatlösung zu gewinnen. GILMAN stellt das Tonerdehydrat aus der Aluminiumlösung nicht durch Kohlensäure, sondern durch Gewinnung von  $\text{ZnO}$ , welches er leicht schwellige Säure zusetzt, wodurch er neben Tonerdehydrat Natriumthiosulfat gewinnt; oder er zerlegt das Aluminat durch Schwefelwasserstoff in Tonerdehydrat einerseits und Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid andererseits.

Allen diesen Verfahren gegenüber bedeutete die Arbeitsweise PENIAKOFFS insofern einen Fortschritt, als es nach ihr wirklich gelang, Aluminatlösungen ganz frei von Alkalieisensulfidverbindungen zu erhalten. Nach PENIAKOFFS Methode (*D. R. P.* 89003 und 93952) ist es möglich, den Schwefelgehalt der Schmelze als schwellige Säure entweichen zu lassen, so daß keine Alkalieisensulfide in der Schmelze entstehen. Dies erreicht PENIAKOFF durch Anwendung des richtigen Mengenverhältnisses von Bauxit, Natriumsulfat und Kohle zueinander. Die Reaktionsgleichung, wie sie PENIAKOFF in seinem Patent aufstellt, ist folgende:



Allerdings erreicht man hierbei nie einen so vollständigen Ausschluß der Tonerde wie etwa beim BAYERSchen Verfahren. Der Fehler aller Vorgänger PENIAKOFFS war, zu viel Kohle anzuwenden, so daß der Schwefel nicht als  $\text{SO}_2$  entweichen konnte, sondern unter dem Einfluß der Reduktionswirkung der Kohle die Bildung der gefürchteten Sulfide führte.

Die Apparatur des PENIAKOFFschen Verfahrens soll im allgemeinen der der LEBLANC-Soda-fabrikation ähnlich sein. In seinem letzten Patent (*D. R. P.* 247763) beschreibt PENIAKOFF die Anordnung: das Gemisch von Bauxit, Natriumsulfat und Kohle wird in einem rotierenden Ofen geglüht. Die hierbei entweichende schwellige Säure soll auf diese Weise fast die Konzentration erlangen, die man beim Abrösten von Pyriten erreicht. Das so gewonnene schweflige Gas läßt man ebenfalls in einer rotierenden Trommel auf ein Gemisch von Kochsalz und Bauxit einwirken. Hierbei vollzieht sich auch der HARGREAVESche Prozeß der Natriumsulfatbildung, wobei das im Oxyd vorhandene Eisenoxyd durch Katalyse den Übergang von  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  wesentlich beschleunigt. Das erhaltene Gemisch von Bauxit und Natriumsulfat ist nach dem Zusatz von Kohle sofort zu einer neuen Calcination zu verwenden. Der Prozeß stellt sich also als geschlossener Kreislauf dar, dem Kochsalz, Bauxit und Kohle stets zugeführt werden, während man Aluminat, Eisenoxyd und Salzsäure ständig entfernt.

Nachdem nun die beiden alkalischen und das PENIAKOFFsche Verfahren zum Aufschluß von Bauxit und zur Gewinnung von Tonerdehydrat dargelegt worden sind, sei hier noch ein kurzer Vergleich der verschiedenen Verfahren, ihrer Vor- und Nachteile und ihrer Verbreitung in der Technik gegeben.

Lange miteinander um den ersten Platz gerungen haben die beiden alkalischen Verfahren. Das pyrogene Verfahren hatte den Vorsprung vor dem nassen, schon vollkommen ausgebildet zu sein, als der nasse Aufschluß erst eingeführt wurde. Doch hat das nasse Verfahren dem pyrogenen gegenüber eine ganze Reihe von Vorteilen. Im nassen Verfahren kann man bis zu 96% der im Bauxit enthaltenen Tonerde in Lösung bringen, beim pyrogenen Verfahren nicht mehr als 75%. Das BAYERSche Verfahren braucht weniger Brennstoff und weniger Arbeit zum Aufschluß, da beim Schmelzen im Kryolithofen viel Wärme verloren geht und ständige Handarbeit zum Durchrühren der Schmelze erforderlich ist. Beim nassen Verfahren gewinnt man ferner ein Tonerdehydrat, das viel weniger Kieselsäure enthält als das auf pyrogenem Wege dargestellte. Und schließlich vermeidet man durch das „Ausröhren“ an Stelle des Ausfällens mit Kohlensäure die Frezeugung der großen Mengen schwer verkäuflicher (weil kostspielig zu transportierender) Kryolithsulfat. Die Qualität des nach beiden alkalischen Verfahren dargestellten Aluminiumsulfats ist gleich. Handelt es sich um Tonerde für Aluminiumgewinnung, so ist nur das nasse Verfahren am Platze wegen des geringen Kieselsäuregehalts der nach ihm gewonnenen Tonerde.

Das **PERMANGANISCHE** Verfahren erfordert viel Brennstoff, da bei ihm viel **chemische Umsetzungsarbeit** zu leisten ist. Wo keine billigen Brennstoffe vorhanden sind, ist es unausführbar. Es hat aber den Vorteil, vom Kochsalz auszugehen statt von der teuren Soda.

Das **SERPEKSCHES** Verfahren befindet sich noch im Anfangsstadium der technischen Entwicklung (vgl. *Ch. Ind.* 36, 756 [1913]). Jedenfalls steht und fällt es mit dem Vorhandensein billiger Wasserkraft für elektrische Energie. Ist diese aber vorhanden, so hat es den hohen Vorteil, zwei wertvolle Produkte in einer Operation zu liefern, Tonerde und Ammoniak.

In Deutschland stellen zurzeit vier Fabriken in großem Maßstabe Tonerdeverbindungen her: „FR. CURTIUS & Co.“ in Duisburg, „H. BERGIUS & Co.“ in Goldschmieden, „Gebrüder GIULINI“ in Mannheim und die „CHEMISCHE FABRIK HÖNNINGEN“. Der „VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN“ in Mannheim hat seit einiger Zeit die Fabrikation von Tonerdeverbindungen aufgegeben. FR. CURTIUS & Co. arbeitet nur noch nach dem nassen Verfahren. Die „CHEMISCHE FABRIK HÖNNINGEN“, die erst seit einigen Jahren die Fabrikation von Tonerde aufgenommen hat, arbeitet nach dem pyrogenen Verfahren. Gebrüder GIULINI haben zwar ihre Anlage nach dem pyrogenen Verfahren noch im Betrieb, haben aber vor einigen Jahren eine größere Anlage für den nassen Aufschluß eingerichtet. Von außerdeutschen Firmen des Kontinents arbeiten nach dem nassen Verfahren: „SOCIÉTÉ ELECTRO-MÉTALLURGIQUE“ in Gardanne, „ALUMINIUM-FABRIK A.-G. NEUHAUSEN“ in Saint-Louis bei Marseille, „BRITISH ALUMINIUM CO.“ in Larne-Harbour, „BAUXIT REFINING CO.“ in Hebburn bei Wallsend, „SOCIÉTÉ ITALIANA ALUMINIO“ in Butti und „Gebrüder JEF DANOWITSCH“ in Riga.

Man kann wohl sagen, daß zurzeit das nasse Verfahren nach **BAYER** die technisch vollkommenste Lösung des Problems der Gewinnung von Tonerdeverbindungen aus Bauxit darstellt. Wie lange das **BAYERSCHES** Verfahren aber für die Tonerdeindustrie ausschlaggebend sein und diese beherrschen wird, ist recht ungewiß. Denn in neuester Zeit ist die Gewinnung von Aluminiumoxyd nach dem **SERPEKSCHEN** Verfahren in den Vordergrund des Interesses getreten (s. Aluminiumnitrid), und vielleicht stehen wir eben jetzt an einem Zeitpunkt, der der Tonerdeindustrie neue, schwerwiegende Änderungen bringen wird, vorausgesetzt natürlich, daß die technischen Schwierigkeiten, mit denen das **SERPEKSCHES** Verfahren noch zu kämpfen hat, behoben werden.

**Eigenschaften.** Ebenso wie das Aluminiumoxyd zeigt auch das Aluminiumoxydhydrat verschiedene Eigenschaften, je nach seiner Entstehungsart, so daß man von mehreren Modifikationen sprechen kann. Wird das Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt, so entsteht zunächst eine in Säuren verhältnismäßig leicht lösliche, gallertartige, amorphe Masse. Diese unbeständige Form geht allmählich in die unlösliche, beständige Form über, wobei sich das Aluminiumoxydhydrat zunächst in eine gummiähnliche Masse, dann in ein weißes Pulver verwandelt. Die schwer lösliche Modifikation entsteht auch, wenn schwach geglühtes Aluminiumoxyd Wasser aufnimmt. Durch starke Erhitzung verliert Tonerdehydrat seine 3 Mol. Wasser und geht in Aluminiumoxyd über (vgl. Abschn. über Aluminiumoxyd).

Das in Wasser nur schwer lösliche Aluminiumoxydhydrat löst sich in Säuren und Alkalien. Es ist also ein Körper von amphoterer Reaktion, d. h., es kann als Säure und als Base reagieren. Doch ist es sowohl eine schwache Säure wie eine schwache Base; letzteres ist der Grund für die starke hydrolytische Spaltung der Aluminiumsalze.

Aluminiumhydroxyd bildet ähnlich wie Chrom-, Eisen- und Zinnhydroxyd mit vielen Farbstoffen unlösliche gefärbte Verbindungen, sog. Lacke. Auf der Entstehung dieser Lacke beruht die technische Anwendung der Aluminiumsalze in der Färberei (vgl. Abschn. über Alaune).

**Verwendung.** Aluminiumhydroxyd wird als solches in der Technik wenig verkauft. Daß es Zwischenprodukt für die Darstellung von Aluminiumoxyd und Aluminiumsulfat ist, wurde schon am Anfang des Abschnittes erwähnt. Als solches wird es in sehr großer Menge dargestellt. Es findet ferner noch Anwendung zur Darstellung einiger Aluminiumsalze. Hierfür wird das Aluminiumhydroxyd in der betreffenden Säure gelöst, falls man nicht vorzieht, das Salz durch doppelte Umsetzung mit Aluminiumsulfat zu gewinnen.

Im Anschluß an das Aluminiumhydroxyd sei noch die sog. kolloidale Tonerde erwähnt. Die kolloidale Tonerde stellt man durch Fällen einer Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniak oder Soda dar; sie wird mit einem Gehalt von 10%

$Al_2O_3$  in den Handel gebracht. Die *D. R. P.* 93, 1650, 2215 und 6713 von Leewer beschäftigten sich mit der Gewinnung von kolloidalem Tonerdehydrat als Aluminaten bei gleichzeitiger Nutralisation des Ammoniaks. Früher verwendete man sie beim Klären der Säfte in der Zuckerindustrie. Jetzt sind sie vornehmlich zur Darstellung von Aluminiumoxalat und saurem Aluminiumsulfat gebraucht.

## 11. Aluminiumrhodanid, $Al(CNS)_3$ .

Zur Darstellung von Aluminiumrhodanid geht man von einer wässrigen Aluminiumsulfatlösung aus. Diese wird mit einer ziemlich konz. Lösung von Rhodanbarium oder Rhodancaleium versetzt. Darauf kommt man die zutunächste Rhodanaluminiumlösung von dem ausgefallenen Bariumsulfat oder Calciumsulfat durch Abfiltrieren in einer Filterpresse. Es ist von Wichtigkeit, daß man ein durchaus eisenfreies Aluminiumsulfat benutzt und während der Fällung jeden Kontakt mit eiserner Apparatur vermeidet, da ja schon die geringsten Spuren Eisen mit Rhodansalz die bekannte tiefrote Färbung hervorruft, die das Produkt unverkäuflich machen würde. Das Aluminiumrhodanid kommt als wässrige Lösung von 19–20% B $\acute{e}$  in den Handel. Man hat durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Rhodanaluminiumlösung basische Salze hergestellt. Ein ähnliches Produkt, das getrocknet werden kann und sich danach wieder unverändert in Wasser löst, hat die Zusammensetzung  $Al_3(CNS)_2(OH)_4$  und wurde von HAUPT in Fouchard eingeführt (*D. R. P.* 42682).

Das normale Aluminiumrhodanid hinterbleibt als gummiartige Masse, wenn man seiner wässrigen Lösung durch Verdunsten über konz. Schwefelsäure das Wasser entzieht. Dampft man die wässrige Lösung aber auf dem Wasserbad zur Trockne, so entweicht  $HSCN$ , und man erhält eine basische Verbindung in gelben Flocken. Die in den technischen Sorten von Aluminiumrhodanid häufig vorhandene geringe Menge Eisenrhodanid läßt sich durch Ausschütteln mit Äther entfernen; doch ist auch Aluminiumrhodanid im Äther etwas löslich.

In der Technik wird das Aluminiumrhodanid als Beize beim Alizarindruck verwendet; infolge der Empfindlichkeit der Eisenrhodanreaktion ist man bei der Verwendung von Rhodanaluminium sicher, falls die rote Farbe fehlt, ein vollkommen eisenfreies Beizmittel zu benutzen.

## 12. Aluminiumsilicate s. unter Ton und Permutit.

**13. Aluminiumsulfat,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ .** Aluminiumsulfat kann heutzutage nach zwei verschiedenen Verfahren dargestellt werden. Entweder löst man das durch den alkalischen Aufschluß gewonnene reine Tonerdehydrat in Schwefelsäure, oder man gewinnt das Aluminiumsulfat durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf ein tonerdehaltiges Material. Die saure Arbeitsweise sei zuerst geschildert.

Als Rohstoffe kommen bei diesem Verfahren Ton und andere Silicate und Bauxit zur Anwendung. Die Verarbeitung von Bauxit ist etwa die folgende: man geht von einem „weißen“ Bauxit aus, welcher im Gegensatz zu den „roten“ Bauxiten weniger Eisen, aber mehr Kieselsäure enthält. Gewöhnlich verlangt man von den weißen Bauxiten, die nach dem sauren Verfahren aufgeschlössen werden sollen, daß sie nicht mehr als 3% Eisenoxyd enthalten (BRONN, *Z. angew. Ch.* 14, 848 [1901]). Der feingepulverte Bauxit wird in gusseisernen Kesseln, die mit Überplatten ausgekleidet sind, mit der Säure übergeben. Andere Werke arbeiten auch noch in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Bottichen. Man nimmt im allgemeinen an, daß umsoweniger Eisen mit in Lösung geht, je konzentriertere Säure man anwendet. Die Ausbeute an gelöster Tonerde wird durch möglichst intensives Rühren erhöht. Deshalb setzt man gewöhnlich ein mechanisches Rührwerk in den Kessel ein. Man kann, anstatt ein mechanisches Rührwerk anzubringen, auch Luft einblasen, um Bauxit und Säure tüchtig durchzumischen. Auch sorgt man für gute

Ventilation, da besonders im Beginn des Aufschließens die in der verwendeten Bauxitart festgehaltenen salpêtrigen Gase entweichen. Die Aufschließung irischer und amerikanischer Bauxite erfordert weniger Zeit als die der französischen; bei den französischen braucht die Reaktion oft mehrere Tage zu ihrer Vollendung. Man läßt nur die Lösung von dem unzersetzten Rückstande ab, klärt durch Absitzenlassen und dampft dann die meist stark saure Lösung, die man mit überschüssigem Tonerdehydrat neutralisieren kann, in Bleipfannen zur Krystallisation ein. Das so gewonnene Aluminiumsulfat ist aber immer ziemlich stark eisenhaltig und fñhrt viele Zwecke, z. B. für das Leimen von besseren Papiersorten, geschweige denn für irgendeine Verwendung in der Färberei, durchaus unbrauchbar. Es ist immer das Problem des sauren Aufschließverfahrens gewesen, eine gute Methode zur Enteisung der Aluminiumsulfatlauge zu finden, und eine große Anzahl von Patenten behandelt diesen Gegenstand. Und daß es eigentlich nie gelungen ist, eine durchaus befriedigende Enteisungsmethode zu finden, das ist einer der Hauptgründe für das immer weitere Vordringen des alkalischen Verfahrens geworden.

Die Hauptschwierigkeit der Gewinnung eines eisenfreien Aluminiumsulfats liegt nämlich darin, daß alle Verfahren der Enteisung eine weitgehende Verdünnung der Aluminiumsulfatlauge mit Wasser verlangen. Das spätere Verdampfen dieses Wassers bedingt dann einen hohen Kostenaufwand für Brennstoff. Zur Entfernung des Eisens werden am meisten wohl folgende drei Methoden angewendet.

Das Eisen wird aus der Aluminiumsulfatlösung durch Zusatz von Ferrocyan-calcium als Berlinerblau gefällt. Um dies vollständig zu erreichen, muß alles Eisen als Ferrisalz zugegen sein; etwaiges Ferrosalz wird also durch Zusatz von Chlorkalklösung vor der Fällung oxydiert. Das Berlinerblau wird nach längerem Stehen abfiltriert und entweder als solches benutzt oder durch Behandlung mit Ätzkalk wieder in Ferrocyan-calcium übergeführt.

Nach CHADWICK und KYNASTON (*D. R. P.* 11137) läßt sich ziemlich eisenfreies Aluminiumsulfat dadurch erhalten, daß man den Bauxit vor dem Aufschluß mit Schwefelsäure 8–10 Tage lang mit einem Gemisch von Salzsäure und Oxalsäure durchgerührt stehen läßt. Hierbei geht das Eisenoxyd größtenteils in lösliches Eisenoxalat über. Die anwesende Salzsäure verhindert ein Ausfallen des Calciumoxalates. Man filtriert die Lösung dann vom Bauxit ab und wäscht diesen bis zum Verschwinden der Oxalsäurereaktion aus. Der Bauxit kommt nun zur Auflösung in Schwefelsäure, während die Lösung mit mehr Kalk versetzt wird, wodurch nach einigen Tagen alle Oxalsäure als oxalsaures Calcium ausgefallen ist; aus diesem wird die Oxalsäure durch Schwefelsäure regeneriert.

Aus einer neutralen Aluminiumsulfatlösung läßt sich das Eisensulfat auch durch Zusatz von Calciumsulfid entfernen. Durch doppelte Umsetzung fallen dabei Eisensulfid und Calciumsulfat aus. Die Lösung darf aber keinesfalls sauer sein, da Calciumsulfid in diesem Falle von der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff und Gips umgesetzt würde, ohne Eisensulfid bilden zu können.

Außer diesem Verfahren existieren noch viele andere, durch Patente geschützte Arbeitsweisen, die nur aufgezählt sein mögen: Entfernen des Eisens vermittle arseniger Säure (*F. P.* 4078, *D. R. P.* 14185); Entfernen von Ferrieisen durch Bleioxid als Eisenplumbat (*D. R. P.* 19218); Fällung des Eisens durch Mangandioxyd (*D. R. P.* 21256); Fälln des Eisens mit Zinnsäure und Antimonsäure (*D. R. P.* 23375); elektrolytische Abscheidung des Eisens an eisernen oder kupfernen Kathoden (*D. R. P.* 25777); Gewinnung eines eisenfreien Aluminiumsulfats durch Anwenden eines großen Über-

schusses von Schwefelsäure beim Auflösen des Eisenoxyd (*D. R. P.* 223441); Fällung des Eisenoxyds durch die Tonerde einer nach dem Auswaschen mit saurem Wasser (Bock) (*D. R. P.* 23410).

Schließlich wurde von F. Wirtz (*Z. anorg. Ch.* 1913, 53) vorgeschlagen, nach in Lösung befindliche Eisen in Ferrosulfat überzuführen und die Krystallisation in einer sauerstoffarmen Atmosphäre vorzunehmen, wobei reines eisenfreies Aluminiumsulfat erhalten wird.

Ein Patent (*D. R. P.* 23493) sucht nicht das Eisenoxyd zu entfernen, sondern es will dessen schädliche Wirkung etwa für das Anreiben des mit dem gelblichen Papier dadurch veränderten, das es alles Ferrisalz durch Schwefelwasserstoff zu Ferrosalz reduziert und dieses durch Zusatz von Magnesiumsulfat in  $FeMg(SO_4)_2$  überführt. Der Eisengehalt dieses Doppelsalzes soll im geleimten Papier nicht in Ferrieisen übergehen; es soll sich das Papier also nicht gelb färben.

Auch versuchte man dadurch zu einem eisenfreien Aluminiumsulfat zu gelangen, daß man die Aluminiumsulfatlauge nicht bis zur vollständigen Krystallisation eindampfte, sondern schon früher aufhörte und die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, die alles Eisen enthalten sollte, abzentrifugierte. Hier ist ein Patent von Bock (*D. R. P.* 131314) zu erwähnen, welches diese Reinigung teilweise dadurch zu vervollkommen sucht, daß man größere Krystalle zum Abzentrifugieren bringt als früher. Diese halten beim Abzentrifugieren weniger Mutterlauge fest und werden dadurch reiner. Die größeren Krystalle erhält Bock durch Eindampfen der Aluminiumsulfatlösung bei 60–70° im Vakuum unter fortwährendem Zufluß neuer Mutterlauge. Bock bezeichnet diesen Vorgang als „Krystallisation in Bewegung“.

Ton und andere leicht angreifbare Silicate, wie Leucit, Sodalith und Nephelin, wurden und werden noch in großem Maßstab aufgeschlüsselt. Es sind Verfahren ausgearbeitet, die mit Flußsäure (*Chem. Ztbl.* *D. R. P.* 69701) in Lösung bringen, und solche, die mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat (*Chem. Ztbl.* *D. R. P.* 70549) oder Ammoniumsulfat (*D. R. P.* 174698 mit 174699, *Ch. Ztbl.* 1906, II, 1147) allein erhitzen. Andere schließen mit Alkalicarbonaten (RINMAN, *D. R. P.* 198707) oder Ätzalkalien auf. Nach DEWITT (*Ch. Ind.* 3, 381 [1880]), KRYSTEN (*vgl.* auch LACUS *F. P.* 105921) läßt man das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf das Silicat, ohne mit Wasser zu verdünnen, erstarren; dieses so gewonnene Produkt ist die „rohe schwefelsaure Tonerde“ des Handels oder Alumcakes. Sie enthält 10–12%  $Al_2O_3$  als Sulfat, im übrigen ziemlich viel Eisen, Kieselsäure und unzersetztes Silicat. Sie wird in großem Umfang zur Klärung von organisch verunreinigten Fabrikabwässern benutzt.

Alle besseren Sorten Tonerdesulfat aber werden durch Auflösen von Tonerdehydrat in Schwefelsäure hergestellt. Betreffs der Fälschung des Tonerdehydrats vergleiche man den Abschnitt über Aluminiumhydroxyd.

Man entwässert das aus den Filterpressen herausgenommene Tonerdehydrat so weit, daß sein Wassergehalt mit dem der Schwefelsäure zusammen gerade ausreicht, um die 18 Mol. Krystallwasser des Aluminiumsulfats zu liefern. Das soweit entwässerte Tonerdehydrat wird schaufelweise in einen großen kupfernen Kessel eingetragen, der von einem Dampfmantel zum Aufheizen umgeben ist. Dieser Kessel enthält die berechnete Menge 60%iger Schwefelsäure, die durch die Dampferhitzung auf 100° erhitzt wird. Solange noch nicht genügend Tonerde eingetragen ist, tritt jede neue Schaufel Tonerde starkes Aufschäumen der Säure hervor. Das Aufhören dieses Aufschauerns zeigt das Ende der Reaktion an. Man verwendet natürlich möglichst eisenfreie Schwefelsäure, wie sie aus den hinteren Kammern geliefert wird. Der etwa vorhandene Eisengehalt des Aluminiumsulfats stammt hauptsächlich aus der Schwefelsäure, nicht aus dem Tonerdehydrat.

Ist die Säure mit Tonerde gesättigt, so läßt man die dickflüssige, tiefe Lösung durch Rohren in den Gießtrichter laufen. Man gießt das Aluminiumsulfat in flache mit Blei ausgeschlagene Kästen und läßt es in deren inner beständigem Umschaukeln erstarren; so erhält man es in groben Brocken, die in einem Desintegrator zu etwa haselnußgroßen Stücken zerschlagen und dann in Säcke verpackt werden. Man gießt es aber auch in Formen von der Gestalt eines Mühlsteins und bringt es in dieser Form in den Handel.

## Aluminiumverbindungen.

Chemische Zusammensetzung des nach dem pyrogenen Verfahren dargestellten Tonerdesulfats (60):

$Al_2O_3$	14,50
$SO_3$	3,50
$N_2O_5$	0,60
$Fe_2O_3$	0,02
Unlösliches	0,50
$H_2O$	50,90
	100,00

Für die Zusammensetzung des nach dem BAYERSchen Verfahren dargestellten Aluminiumsulfats liegt keine genaue analytische Angabe vor, doch soll es bedeutend reiner sein, als obige Analyse des pyrogenen erzeugten Aluminiumsulfats angibt; insbesondere soll es nicht annähernd so viel Eisen und auch viel weniger Unlösliches enthalten. Das als „Unlösliches“ bezeichnete ist entweder Kieselsäure oder basisches Aluminiumsulfat, das beim Übersättigen der Schwefelsäure mit Tonerdehydrat entsteht. Doch stellen die Fabriken außer dieser besten Ware auch eine Sekundaware her. Zu dieser benutzen sie Tonerdehydrat, das aus einer schlecht filtrierten oder sonst irgendwie mißbratenen Aluminatlauge stammt, und verwenden auch unreinere Schwefelsäure. Diese Sekundaware hat etwas gelbliche Färbung; sie wird ganz unverpackt in groben Stücken waggonweise versandt.

Das Aluminiumsulfat krystallisiert mit  $18 H_2O$ ; außer dieser Form sind noch verschiedene andere Hydrate beschrieben worden, deren Existenz aber teilweise nicht ganz sicher ist. Eine wässrige Lösung von Aluminiumsulfat ist hydrolytisch gespalten; sie reagiert deshalb sauer. Aluminiumsulfat ist in Wasser leicht löslich. 100 T. Wasser lösen bei  $0^\circ$  86,8 T., bei  $100^\circ$  1132,0 T.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ . Es ist also bei  $0^\circ$  etwa zwanzigmal, bei  $100^\circ$  etwa viermal leichter löslich als  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ . Auf der so viel größeren Löslichkeit des Aluminiumsulfats gegenüber dem Kalialaun beruht die Schwierigkeit der Gewinnung reinen Aluminiumsulfats aus etwas Eisensulfat enthaltenden Laugen. Das wasserfreie Aluminiumsulfat zerfällt beim Glühen in Schwefeltrioxyd und Aluminiumoxyd.

Das Aluminiumsulfat hat ein sehr vielseitiges Anwendungsgebiet. Der Hauptverbrauch ist der für das Leimen des Papiers. Man setzt zu dem Papierbrei eine Lösung von Harzseife und eine Aluminiumsulfatlösung; durch Umsetzung entsteht in der Papiermasse aus dem harzsauren Natrium und dem Aluminiumsulfat harzsaures Aluminium, welches die einzelnen Papierfasern zusammenklebt. Da man auf 100 kg Papiermasse etwa 4 kg Aluminiumsulfat anwendet (BRONN, l. c. S. 849), und da fast alle Papiersorten, Schreibpapier, Zeitungspapier, Packpapier u. s. w. geleimt werden, ist der Verbrauch an Aluminiumsulfat hierfür außerordentlich groß. Die Anforderungen, die diese Verwendung an die Reinheit des Aluminiumsulfats stellt, betreffen eigentlich nur den Eisengehalt; denn ein Gehalt von einigen Zehnteln Prozent freier Schwefelsäure schadet nichts, ebensowenig wie die Anwesenheit von Kieselsäure. Eisen dagegen macht sich von 0,2% Gehalt an unangenehm bemerkbar, indem das Papier eine gelbliche Farbe bekommt; falls das Eisen als Oxydul anwesend ist, so tritt diese Erscheinung erst ein, wenn das Papier dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Aluminiumsulfat mit mehr als 0,2–0,3% Eisen ist für gute weiße Papiere nicht mehr verwendbar; man leimt mit solchen Sorten Aluminiumsulfat farbige Papiere und Packpapiere.

Die höchste Anforderung an Eisenreinheit stellt die Verwendung des Aluminiumsulfats in der Färberei, in der es als Beize zur Fixierung des Alizarins und ähnlicher Farbstoffe auf Wolle benutzt wird. Hierbei ändert schon ein Gehalt von weniger als 0,01% Eisen die Nuance des Farbstoffes oft sehr erheblich. Auf diesem Gebiet also kommen nur ganz reine Sorten Aluminiumsulfat in Betracht, und hier hat auch der Alaun am längsten seine Position gehalten. Nicht ganz so große Ansprüche wie die Färberei stellt die Weißgerberei an die Reinheit des Aluminiumsulfats. Doch hat das Aluminiumsulfat auch auf diesem Gebiet den Alaun nur

langsam verdrängen können, da in lange Jahre unter dem Namen »Aluminiumsulfat« auch Produkte mit recht großem Eisengehalt auf den Markt kamen und so oft dem Gerber die Felle verderben.

Schließlich ist Aluminiumsulfat das Ausgangsmaterial für die Darstellung vieler Aluminiumsalze, die man aus ihm durch doppelte Umsetzung mit dem betreffenden Bleisalz darstellt.

#### Statistisches und Wirtschaftliches.

Zunächst sei eine Tabelle gegeben, die einen zahlenmäßigen Beleg für den in der Einleitung erwähnten Rückgang in der Förderung und Verarbeitung von Alaunserzen liefert.

Es wurden in Böhmen gefördert:

Jahr	Alaun in t	Wert in M.
1903	1000	1000
1904	1000	1000
1905	16570	13256
1906	1000	1000
1907	1000	1000

Die zweite Tabelle zeigt das Anwachsen der Bauxitausfuhr von Frankreich nach Deutschland zu Beginn des neuen Jahrhunderts; zugleich läßt sie einen gewissen Stillstand in den letzten Jahren erkennen:

Jahr	Einfuhr von Deutschland in t	Wert in M.
1897	1000	1000
1900	24162	966000
1905	39136	1565000
1907	58824	2353000
1908	46843	1874000
1909	44260	1770000
1910	54513	2181000
1911	35761	1430000

Wie viel größer schon seit etwa 20 Jahren die Produktion von Aluminiumsulfat ist als die von Alaun, geht aus folgenden Zahlen hervor:

In Deutschland wurden dargestellt:

Jahr	Aluminiumsulfat in t	Wert in M.	Alaun in t	Wert in M.
1895	30830	2217000	3357	349000
1900	44371	2700000	4354	375000
1905	55806	3554000	4271	472000
1907	49473	3728000	4200	474000
1908	54122	3348000	3802	445000

Deutschlands Ausfuhr an Tonerdeverbindungen repräsentierte in den letzten Jahren etwa folgende Werte:

Warengruppe	Jahr	Ausfuhr in t	Wert in M.
298 a) Ammoniak-, Kali- und Natronalaun	1907	1034	10000
	1908	1200	126000
	1909	1100	119000
	1910	1100	119000
b) Schwefelsaure und schwefligsaure Tonerde	1907	24756	1733000
	1908	22376	1454000
	1909	20000	1717000
	1910	20000	1717000
c) Tonerdenatron, Aluminiumchlorid, Aluminiumacetat, künstlicher Kryolith, Tonerdeoxyd, Tonerdehydrat, gereinigter Bauxit	1907	12452	244000
	1908	4451	106000
	1909	1000	11000
	1910	1200	12000

Deutschlands Einfuhr im Jahre 1910 betrug in allen drei Untergruppen der Warengruppe zusammengenommen nur 693 t im Werte von 251000 M.

Deutschlands Anteilnahme an der Industrie der Tonerdeverbindungen ist also eine Qualitätsarbeit. Deutschland importiert im wesentlichen nur Rohmaterial, den Bauxit, und exportiert daraus hergestellte höherwertige Produkte. Erwähnenswert ist, daß Deutschland im Jahre 1910 zu dessen Darstellung Deutschland das Rohmaterial, den Bauxit, aus Frankreich importierte.

16. **Versteigerung**, die mit der Verarbeitung von Bauxit auf Tonerdeverbindungen verbunden ist, veranschaulicht die folgende Tabelle:

100 kg Bauxit (franko Deutschland) kosten etwa . . . . .	M.	3,-	
100 Aluminiumsulfat . . . . .	"	8,-	} beim Verkauf in Deutschland
100 Kalialaun . . . . .	"	13,-	
100 Tonerdehydrat . . . . .	"	20,-	

Beim Export ermäßigen sich die genannten Preise von Aluminiumsulfat, Kalialaun und Tonerdehydrat um 1–2 M. pro 100 kg.

**Literatur:** DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie 3, 78 ff. – FLUSIN, L'industrie de l'aluminium (La houille blanche 10, 263 ff. u. 281 ff. [1911]). – M. FEIGENSOHN, Ch. Ztg. 29, 783 [1905]. – GAZES, Rev. g. Ch. p. et appl. 14, 363–367 [1911]. – JÜNEMANN, Fabrikation des Alauns. JURISCH, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde [1894]. – KAUFFMANN, Vierzig Jahre Geschichte der Firma Otto Kaufmann [1912]. – F. RUSS, Z. angew. Ch. 1910, 943. – F. RUSS, Öst. Ch. Ztg. 1910, 222. – A. BERGE, Die Fabrikation der Tonerde, Halle 1913. E. Baerwind.

**Aluminium-Zinklegierung** mit 95% Zink und 5% Aluminium wird von der American Gramophone Co. für einzelne Grammophonteile empfohlen.

*Oberhoffer.*

**Aluminothermie.** Hierunter versteht man die von Dr. Hans GOLDSCHMIDT, Essen-Ruhr, im Jahre 1894 erfundene Thermitreaktion (auch GOLDSCHMIDT'sche Reaktion genannt), welche nach seiner eigenen Definition darin besteht, daß ein oder mehrere reduzierend wirkende Metalle oder Metalllegierungen auf eine Metallverbindung derart einwirken, daß das Gemisch, an einer Stelle zur Entzündung gebracht, von selbst unter Erzeugung hoher Temperaturen weiterbrennt, wobei sich unter völliger Oxydation des aktiven Elements das reduzierte Metall als einheitlicher Regulus abscheidet und sich eine flüssige Schlacke bildet. Das Charakteristische an der Reaktion ist, daß die Umsetzung vor sich geht, ohne daß das gesamte Gemisch durch äußere Wärmezufuhr auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Als Reduktionsmittel kommt für die Technik fast ausschließlich Aluminium, als Metallverbindung Oxyde in Betracht. Von mehr wissenschaftlichem Interesse sind die Reduktionen mittels Magnesiums, Calciums, Siliciums und der Ceritmetalle, sowohl als Elemente allein, als auch als Legierungen unter sich oder mit Aluminium. An Stelle der Oxyde lassen sich die Sulfide, Gemische von Sulfiden und Oxyden, Chloride und die sauerstoffhaltigen Salze verwenden.

BERTHLOT hat durch zahlreiche Experimente festgestellt, daß in den meisten Fällen eine chemische Umsetzung nur dann stattfindet, wenn die Bildungswärme der neu entstandenen Verbindung positiv ist, und HELMHOLTZ hat unter Anwendung der Grundsätze der Thermodynamik für derartige exotherme Reaktionen Formeln aufgestellt. Bei Verwendung von Oxyden gilt folgende Gleichung:



Me und Me' bezeichnen zwei verschiedene Elemente. Einen gewissen Anhalt bei der Beurteilung der hier in Frage kommenden Verhältnisse gewinnt man, wenn man die Affinität der verschiedenen Körper zum Sauerstoff vergleicht, wie sie in den Verbrennungswärmen der Elemente zum Ausdruck kommt. Die folgende Zusammenstellung enthält die Wärmemengen, welche von den einem Atom Sauerstoff äquivalenten Mengen der Elemente bei Bildung von Oxyden entwickelt werden:

Magnesium ( $MgO$ ) . . . . .	145,5 Cal.	Mangan ( $MnO$ ) . . . . .	90,0 Cal.
Lithium ( $Li_2O$ ) . . . . .	145,0 "	Chrom ( $\frac{1}{3}Cr_2O_3$ ) . . . . .	89,3 "
Calcium ( $CaO$ ) . . . . .	145,0 "	Zink ( $ZnO$ ) . . . . .	84,8 "
Strontium ( $SrO$ ) . . . . .	131,2 "	Mischmetall ( $\frac{1}{16}8Me_2O_3$ ) . . . . .	78,8 "
Aluminium ( $\frac{1}{3}Al_2O_3$ ) . . . . .	131,2 "	Phosphor ( $\frac{1}{5}P_2O_5$ ) . . . . .	73,1 "
Titan ( $\frac{1}{2}TiO_2$ ) . . . . .	114,0 "	Mangan ( $\frac{1}{2}Mn_2O_3$ ) . . . . .	71,4 "
Natrium ( $Na_2O$ ) . . . . .	100,9 "	Lanthan ( $\frac{1}{3}La_2O_3$ ) . . . . .	71,4 "
Kalium ( $K_2O$ ) . . . . .	98,2 "	Zinn ( $SnO$ ) . . . . .	70,7 "
Silicium ( $\frac{1}{2}SiO_2$ ) . . . . .	90,9 "	Zinn ( $\frac{1}{2}Sn_2O_2$ ) . . . . .	70,6 "
Bor ( $\frac{1}{3}B_2O_3$ ) . . . . .	90,9 "	Kohlenoxyd ( $CO$ ) . . . . .	68,2 "

Cadmium ( $CdO$ ) . . . . .	66,3 Cal.	Antimon ( $\frac{1}{3}Sb_2O_3$ ) . . . . .	55,6 Cal.
Eisen ( $\frac{1}{3}Fe_2O_3$ ) . . . . .	63,0 "	Blei ( $PbO$ ) . . . . .	51,2 "
Wolfram ( $\frac{1}{2}WO_2$ ) . . . . .	65,7 "	Chrom ( $\frac{1}{2}CrO_3$ ) . . . . .	48,2 "
Kobalt ( $CoO$ ) . . . . .	64,5 "	Wismut ( $\frac{1}{2}Bi_2O_3$ ) . . . . .	46,4 "
Nickel ( $NiO$ ) . . . . .	61,5 "	Thallium ( $Tl_2O$ ) . . . . .	42,8 "
Molybdän ( $\frac{1}{3}MoO_3$ ) . . . . .	60,5 "	Kupfer ( $Cu_2O$ ) . . . . .	41,7 "
Wasserstoff ( $H_2O$ , gasf.) . . . . .	58,1 "	Quecksilber ( $HgO$ ) . . . . .	21,5 "
Cer ( $\frac{1}{2}CeO_2$ ) . . . . .	56,1 "	Zinn ( $d_2O$ ) . . . . .	19,1 "

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist die Verbrennungswärme am größten bei den Erdalkalimetallen, am geringsten bei den Edelmetallen, deren stark passives Verhalten dem Sauerstoff gegenüber ihnen ja auch den Namen gegeben hat. Aus der Stellung eines Metalles in obiger Reihe ist sein Verhalten gegenüber anderen Metallen (als Sauerstoffverbindungen) ersichtlich. So ist die Verbrennungswärme des Aluminiums größer als die des Mangans, aber kleiner als die des Magnesiums. Es gelingt deshalb mittels Aluminiums, das Mangan aus seinen Oxyden abzuscheiden, aber nicht das Magnesium. Ganz allgemein lautet das in obiger Reihenfolge der Elemente zum Ausdruck kommende Grundgesetz der Thermochemie, daß bei dem Zusammenregeln verschiedener Körper mit Sauerstoff diejenige Sauerstoffverbindung gebildet wird, welche bei gegebener Temperatur die größte Wärmemenge entwickelt.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn man statt der Oxyde die Sulfide verwendet. Die Bildungswärme ist indessen nicht allgemein maßgebend dafür, ob eine Reduktion mittels eines Metalles durchzuführen ist, und gerade bei dem aluminothermischen Verfahren, d. h. bei einer Umsetzung einer äuleren Wärmeeinheit, sind außerdem von großer Bedeutung: der Schmelzpunkt und der Verdampfungspunkt der Metalle und der Metallverbindungen, sowie auch die Metallumsetzungsgeschwindigkeit.

Bekanntlich gelang es WÖHLER 1827, Aluminium als graues Pulver aus seinem Chlorid durch metallisches Kalium abzuscheiden. Beim Studium der chemischen Eigenschaften erkannte er bereits die große Affinität zu Sauerstoff als ein ganz besonderes Characteristicum dieses Metalles. Jedoch erst ST. CLAIR DEVILLE konnte in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts genauere Umsetzungen mit Aluminium ausführen, nachdem es ihm gelungen war, reines alkalifreies Aluminium in gegossenen Blöckchen herzustellen. Auch andere Forscher arbeiteten in den nächsten Jahrzehnten erfolgreich auf diesem Gebiete. Allgemeineres Interesse wurde aber erst zu Anfang der Neunzigerjahre der reduzierenden Kraft des Aluminiums entgegengebracht, nachdem es durch die Verfahren von HIERONIM und HALL ein billiges Handelsprodukt geworden war und infolgedessen die Möglichkeit einer technischen Verwertung als Reduktionsmittel nicht mehr ausgeschlossen schien. Recht interessante Arbeiten auf dem Gebiete der Metallherstellung mit Hilfe von Aluminium fallen in diese Zeit, man kam aber nie über den Rahmen von Laboratoriumsversuchen hinaus, da man stets die Umsetzung dadurch bewerkstelligte, daß man die ganze Masse in einem kleinen Tiegel von außen erhitze, wodurch meist mehr oder weniger heftige Reaktionen, sogar Explosionen erfolgten.

Genau so arbeitete anfangs GOLDSCHMIDT. Im Laufe der Jahre ergaben seine Versuche aber, daß es gar nicht nötig ist, das Gemenge von Aluminium und der zu reduzierenden Verbindung im ganzen zu erhitzen, sondern daß es genügt, die nötige Entzündungstemperatur an einem Punkte der Mischung hervorzurufen, von wo sie sich dann mehr oder minder rasch über die ganze Menge des Reaktionsgemisches fortpflanzt (D. R. P. 96317).

Literatur: *A.* 301, 19–28 [1898]; *Z. Electrochem.* 4, 194–199 [1897/98]; *M. Sc.* 702 (XIV),

1. erhält sich die in einem solchen Gemenge eintretende Umsetzung ähnlich wie diejenige in einem Gemische von Steinkohlen und Luft, als welches man die auf dem Roste befindliche Kohlen-  
 fortpflanzt und durch Zugabe neuen Materials unterhalten wird, so braucht man auch das  
 Gemisch von Aluminium und Metallverbindung nur an einem Punkte zu erhitzen, worauf es weiter-  
 brennt und zugefügte neue Gemengteile in Brand setzt. Bei beiden Vorgängen liegt die Entzündungs-  
 temperatur sehr hoch, und bei beiden ist es auch nötig, die Temperatur durch leichter entzündbare  
 Stoffe erst an einem Punkte hervorzurufen. Bei Steinkohlen dient hierzu das leicht brennbare Holz,  
 während es sich bei dem vorliegenden Verfahren als vorteilhaft erwiesen hat, die Verbrennung durch  
 ein Gemisch aus Aluminium und einem leicht sauerstoffabgebenden Körper einzuleiten. Anfangs be-  
 diente man sich dessen in Form einer Zündkirsche, d. i. einer durch irgend einen Klebstoff zusammen-  
 gehaltenen Kugel aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd, welche durch ein Magnesiumband  
 entzündet wurde; später streute man eine kleine Menge dieses Gemisches ohne Klebstoff auf die Masse  
 und entzündete es durch ein Sturmstreichholz, welches letzteres bei manchen Mischungen auch allein  
 zur Zündung genügt.

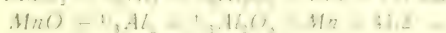
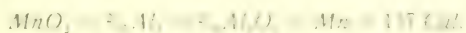
Statt des Bariumsuperoxyds kann man sich zur Einleitung der Reaktion auch  
 einer großen Anzahl anderer Stoffe bedienen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie  
 des übermangansäuren Kaliums, chlorsaurer und salpetersaurer Salze und sauerstoff-  
 reicher Oxyde, auch Blei- oder Kupferoxyd. Eine sehr niedrige Entzündungstempe-  
 ratur hat ein Gemisch von Aluminium mit Natriumsuperoxyd, das beim Verreiben  
 bei Gegenwart einer geringen Menge Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Tempe-  
 ratur sich mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet. Indes ist Bariumsuper-  
 oxyd für die technische Verwendung am besten geeignet. Man mischt 4 T.  $BaO_2$   
 und 1 T.  $Al$  zum Teil in Form von feinem Pulver, zum Teil als Aluminium-  
 bronze durch Schütteln in einer Glasflasche; es ist nicht empfehlenswert, in einem  
 Porzellanmörser mit Pistill zu verreiben, da schon Explosionen beobachtet wurden.

Durch diese Art der Initialzündung gelang es GOLDSCHMIDT, die im Aluminium  
 schlummernde Kraft technisch verwertbar zu machen. Der wärmeverbrauchende  
 Vorgang war in einen wärmeliefernden umgewandelt, er war unabhängig gemacht  
 von jeglicher Wärmequelle, deshalb überall ausführbar, praktisch unbeschränkt  
 in bezug auf das Quantum, welches auf einmal in Verarbeitung genommen  
 werden soll: eine Reaktion, die jahrzehntelang nur ein interessantes Laborato-  
 riumsexperiment war, ist durch ihn in ein neues, metallurgisches Ver-  
 fahren umgewandelt, durch welches man nicht nur Metalle in großem Maße  
 gewinnen, sondern auch die Reaktionswärme von Aluminium anderweitig nutzbar  
 machen kann.

Die Ausführung der GOLDSCHMIDT'schen Reaktion geschieht nun derart, daß  
 man in einen geeigneten Tiegel einen Löffel des Gemisches von äquivalenten  
 Mengen Oxyd und Aluminium<sup>1</sup>, Thermit genannt, gibt, dieses mit ein wenig  
 Entzündungsgemisch ( $BaO_2 \cdot Al$ ) vermennt, wie oben erwähnt entzündet, und dann in  
 dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, weitere Mengen Thermit nachgibt, bei  
 kleineren Versuchen löffelweise, bei technischen Arbeiten große Schaufeln voll.  
 Nach Beendigung der Reaktion befindet sich im Tiegel eine feuerflüssige Masse,  
 am Boden sammelt sich das Metall als Regulus, darüber die Schlacke, welche bei  
 langsamem Erkalten manchmal zu Krystallen erstarrt. In den meisten Fällen ist der  
 Inhalt des Gefäßes dann noch derart flüssig, daß man ihn bequem ausgießen oder  
 bei größeren Mengen abstechen kann. Nach dem Erkalten läßt sich Metall und  
 Schlacke leicht durch Hammerschlag trennen.

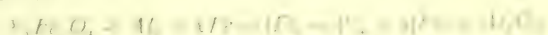
<sup>1</sup> Das hierfür nötige Aluminium<sup>1</sup>, das ungefähr eine Korngröße von ca. 1 mm haben muß, wird  
 derart gewonnen, daß man geschmolzenes Aluminium unter beständigem Rühren auf 600° erkalten  
 läßt, wobei es körnige Struktur annimmt. Die Körner überziehen sich nämlich hierbei mit einer  
 sehr dünnen Oxydschicht, die eine Wiedervereinigung verhindert.

Zur technischen Verwertung dieses Verfahrens ist es erforderlich, die Reaktion derartig zu regeln, daß sowohl das Metall als auch die Schlacke gut flüssig sind, trotzdem aber der Verlauf der Umsetzung so langsam vor sich geht, daß man bequem Thermit nachgeben kann. Dies kann man unter Berücksichtigung verschiedener technischer Kunstgriffe leicht erzielen. Zunächst darf die Mischung der Komponenten weder zu grob, noch zu fein sein. Dann muß ferner dafür gesorgt werden, daß alle Substanzen, ebenso selbstverständlich der Tiegel, völlig trocken und saftlos die letzten Mengen chemisch gebundenes Wasser ev. durch starkes Glühen der Oxyde entfernt sind. Den hohen Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds kann man durch Zuschläge, wie diese in der Metallurgie gebräuchlich sind, wie Phosphor, Natriumverbindungen etc., herabdrücken und so die Schlacke dünnflüssig machen, zum Teil geschieht dies schon dadurch, daß die flüssige Thermit in einer rasch verdunstenden gewisse Mengen des Oxyds aus dem Thermit aufzieht, weshalb man nicht genau nach chemischen Äquivalenten die Komponenten mischen darf, sondern stets einen experimentell festzulegenden Überschuß an Oxyd rechnen muß. Liegt andererseits der Schmelzpunkt des Metalles derart hoch, daß selbst unter Verwendung der sauerstoffreichsten Oxyde eine regulinische Abscheidung nicht erzielt wird, so muß man das Metall in Form einer Legierung, welche einen niederen Schmelzpunkt hat, herstellen. Am besten läßt sich aber die Thermitreaktion regeln durch richtige Auswahl der Oxydationsstufe der Sauerstoffverbindung. An einigen technischen Beispielen möge dies näher erläutert werden. Aus ökonomischen Gründen wird man stets zunächst die untere Oxydform versuchen, da hierzu die geringste Menge Aluminium erforderlich ist. Bei Mangan ist der Unterschied zwischen  $MnO$  und  $MnO_2$  genau 100%.



Die Bildungswärme des Oxyduls reicht aber nicht zu einer aluminothermischen Reaktion aus; das Superoxyd reagiert sehr heftig. Durch Mischen der beiden Oxydationsstufen erhält man die gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit. Ähnlich verhält es sich bei der Herstellung von Chrom. Da reines Chromoxyd zu träge reagiert, um eine gute regulinische Abscheidung zu geben, muß man durch Zumischen von chromsauren Salzen die Umsetzung beleben, hierzu genügen schon einige Prozente, bei Manganoxydul muß indessen schon eine derartige Menge gewählt werden, daß ein Gemisch der annähernden Zusammensetzung  $2MnO + MnO_2$  entsteht. Diese Erkenntnis ist durch Patente (D. R. P. 175885) geschützt.

Ist das sauerstoffreiche Oxyd mit Aluminium nicht reaktionsfähig, wie z. B. Titansäure, so muß man durch Zumischen von Komponenten mit hoher Bildungswärme die Abscheidung von Legierungen versuchen. Ein Gemisch von Titansäure und Eisenoxyd mit Aluminium gibt Ferrotitan, während unter Verwendung von Mangansuperoxyd eine Manganitanlegierung entsteht. Hat man die Wahl zwischen Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd, so kann man unter Zusetzen von verschiedenen Mengen eines Metallpulvers, z. B. Eisenspanen, Reaktionen erzielen, welche gleiche Geschwindigkeit haben und, auf dieselbe Menge Aluminium berechnet, gleiche Mengen Eisen abscheiden:



Unter Berücksichtigung dieser und ähnlicher Umstände gelingt es, auf aluminothermischem Wege eine große Anzahl von Metallen abzuscheiden, welche zum Teil von großer technischer Bedeutung sind, zum Teil mehr wissenschaftliches Interesse

haben, da sie frei von Kohlenstoff sind und deshalb ein Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften erleichtern. So werden z. B. Chrom, Ferrochrom, Mangan, Mangan-Chrom, Mangan-Titan, Mangan-Bor, Mangan-Silicium, Ferroitan, Ferroyanadium, Nickel, Kobalt, Tantal, Niob, Zinn und andere Metalle hergestellt.

Vanadinsäure läßt sich mit Aluminium nicht zu Vanadium, sondern nur zu Vanadinoxydul,  $V_2O_3$ , reduzieren. Ebenso wenig eignen sich Metalle mit niedriger Dampfspannung zu derartigen Reaktionen; der Bleidampf z. B. schleudert den Inhalt des Tiegels heraus, und selbst geringe Mengen von Wismutoxyd reagieren unter sehr heftiger Detonation.

Neben der Metallgewinnung ist technisch von großer Bedeutung bei der aluminothermischen Reaktion die Ausnutzung der entstehenden Wärme. Durch Berechnung und kalorimetrische Messung läßt sich die Menge der freiwerdenden Calorien annähernd festlegen. Die Höhe der Temperatur ist indessen nur zu schätzen, da pyrometrische Messungen versagen; sie ist bei verschiedenen Verbindungen davon abhängig, ob die Reaktion mehr oder weniger exotherm ist, in gewissem Grade auch von den Quantitäten, mit welchen man arbeitet; diese müssen schon so groß sein, daß die Verluste durch Strahlung und Wärmeabgabe an die Tiegelwandung nicht ins Gewicht fallen. Unter Verwendung von WYBORGHschen Thermophonen hat GOLDSCHMIDT für eine Mischung von  $(Fe_3O_4 + 2\frac{2}{3} Al)$  ca. 3000° festgestellt. Der thermische Effekt läßt sich für  $Fe_2O_3 + Al_2$  wie folgt ermitteln:

An Wärme sind verbraucht:

a) Zur Bildung von 1 kg Fe . . . . .	1768	Cal.	
b) Zum Schmelzen desselben . . . . .	337	"	Wärme erzeugt durch Verbrennen von
c) Zum Schmelzen der Schlacke . . . . .	325,71	"	0,484 kg Al . . . . .
Summe . . . . .	2530,71	Cal.	3455,26 Cal.

Demnach beträgt die disponible Wärme 925,05 Cal. Da 1 kg Thermit etwa  $\frac{1}{2}$  kg Eisen liefert, gibt dies ungefähr 450 Cal. Auf den ersten Blick scheint die Anzahl Calorien gegenüber der Steinkohle sehr gering. Man muß aber bedenken, daß beim Verbrennen von Kohle nur gasförmige Produkte erzeugt werden, bei Thermit dagegen lediglich feste Stoffe. Es bleiben die gebildeten Calorien im Tiegel zusammen, während bei der Kohle die Wärme sich auf einen großen Raum verbreitet und zum großen Teile zum Schornstein hinauswandert. Die Verbrennungstemperaturen sind terner ganz verschieden voneinander, ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeiten. 1 kg Thermit verbrennt in einer Sekunde, wenn ein entsprechend großes Quantum zur Reaktion gelangt. Energiedichte, Verbrennungstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit bewirken also bei Thermit die erstaunlichen Effekte, welche im späteren Kapitel näher betrachtet werden.

Von wesentlichem Einfluß auf das gute Gelingen von aluminothermischen Reaktionen ist der Tiegel, in welchem die Umsetzung stattfindet. Bereits oben ist erwähnt, daß er völlig trocken sein muß, da sonst durch Wasserdampf und etwa zersetztes Wasser der Inhalt herausgeschleudert werden kann. Da die Schlacke aus Aluminiumoxyd besteht, welches im flüssigen Zustand auf das Material der Tiegelwandung einwirkt, sind von vornherein alle Substanzen, welche mit Tonerde leicht schmelzbare Verbindungen eingehen, ausgeschlossen, ganz besonders Quarz und Silicate; es eignen sich deshalb selbst die aus feuerfesten Materialien hergestellten besten hessischen Tiegel und Graphittiegel nicht für diesen Zweck. Von allen in der Technik gebräuchlichen Materialien hat sich der Teermagnesit, wie er zum Ausstampfen von metallurgischen Ofen in ausgedehntem Maße Verwendung findet, als das beste erwiesen; man kann aber auch Magnesia oder jede möglichst reine Tonerde, also ganz besonders die aluminothermische Schlacke unter Verwendung von Bindemittel, z. B. Wasserglaslösung benutzen. Kleinere Tiegel bestehen meist aus einer Blechhülle, welche man unter Verwendung einer konischen Matrize mit Teermörtel ausstampft, alsdann wird bei niedriger Temperatur der Teer verdampft und schließlich der Tiegel bei Rotglut gegluht. Bei größeren Ofen verwendet man Magnesitiegel. Selbstverständlich sind als Tiegelmateriale auch alle Verbindungen ausgeschlossen, welche mit Aluminium selbst in Umsetzung treten können.

Bevor auf die technische Auswertung des aluminothermischen Verfahrens eingegangen wird, sollen noch einige interessante Arbeiten erwähnt werden, welche darauf hinielen, auch bei aluminothermischen Reaktionen das Aluminium ganz oder zum Teil durch andere Metalle zu ersetzen. Bereits in einem ersten Patente (D. R. P. 96317) ist GOLDSCHMIDT neben Aluminium die Verwendung von Magnesium und Calciumcarbid geschützt worden. Jedoch erst 10 Jahre später hat er diese Reaktion auf Calcium und Silicium weiter ausgedehnt (*Z. Elektrochem.* 14, 558 [1908]).

Aus dieser Veröffentlichung sei folgendes erwähnt und zum Teil ergänzt:

Für den Fachmann liegt es am nächsten, Aluminium durch Silicium zu ersetzen, weil dieses zu einem billigen Preise in genügend reinem Zustand im elektrischen Großbetrieb hergestellt und die Bildungswärme zu  $\frac{1}{2} \text{SiO}_2$  ist nicht ungünstig, ebenso die chemische Umsetzung:



wobei auf 1 Silicium 2 Sauerstoffe kommen. Da die Atomgewichte von Aluminium und Silicium mit 27 und 28 fast dieselben sind, hat man bei der Verwendung von Silicium eine ca. 25%ige Ersparnis des Reduktionsmittels. Indessen ist es nur in wenigen Fällen möglich, verunreinigtes Silicium ohne äußere Wärmezufuhr überhaupt eine Einwirkung auf die Oxyde zu erhalten. Es wurde ferner versucht, auch das metallische Calcium zur Thermitreaktion zu verwenden. Theoretische Betrachtungen geben indessen keine so günstigen Verhältnisse wie im Silicium. Die Bildungswärme ist zwar höher als die des Siliciums, was auch in der äußerst heftigen Reaktion zum Ausdruck kommt; der chemischen Äquivalenz nach werden aber für 16 T. Sauerstoff 40 T. Calcium gegenüber 18 T. Aluminium verwendet, so daß also schon das Calcium bedeutend billiger als Aluminium sein müßte, um überhaupt sich zur technischen Verwertbarkeit zu eignen. Magnesium ist reicherhalt als Calcium gegenüber im Vorteil, aber weder bei Einwirkung von Calcium noch Magnesium auf Oxyde ist es gelungen, einen einheitlichen Regulus unter einer sauren Schlacke (die Charakteristika einer aluminothermischen Reaktion) abzuschcheiden. Der Grund liegt in der Schwermetallcharakter des Kalziums bzw. der Magnesiums.

Nimmt man ein Gemisch von Silicium mit Calcium oder Magnesium, so findet die Umsetzung sehr glatt statt, da die Kieselsäure mit Kalk und Magnesia leichtflüssige Silicate bildet. Statt der Mischungen kann man selbstverständlich auch die Legierungen (Calcium- bzw. Magnesiumsilicide) nehmen. Diese Silicide werden durch Zersetzung von Kalk, bzw. Magnesia mit Silicium hergestellt (D. R. P. 187457 und 192015, ferner 204567).

Im Jahre 1904 hat MUTHMANN in Gemeinschaft mit WEISS, AICHEI und RIEDELBAUCH (A. 337, 370) mittels der Ceritmetalle und ganz speziell des sog. Mischmetalles zahlreiche Oxyde reduziert, also eine der Thermitreaktion ähnliche Umsetzung ausgeführt.

Wenn auch diese Umsetzungen glatt unter guter Metallabscheidung und vorteilhafter Schlackenbildung vor sich gehen, so sind sie für die Praxis selbst bei niedrigem Preise der Ceritmetalle nicht verwendbar, da das Metall sich nicht in die für die Reaktionen erforderliche Form von feinem Pulver bringen läßt; es müssen deshalb auf der Drehbank feine Späne gedreht werden, welche nebenbei die unangenehme Eigenschaft haben, sich in einigen Tagen in ein Gemisch von Oxyd und Nitrid zu verwandeln.

Praktisch läßt sich das GOLDSCHMIDTSche Verfahren besonders nach drei Seiten verwenden:

1. zur Herstellung reiner Metalle und Metallegierungen;
2. zur Gewinnung von künstlichem Korund;
3. zur Wärmeerzeugung für Metallbearbeitung.

### *1. Zur Herstellung reiner Metalle und Metallegierungen,*

welche sämtlich die für den Hüttenmann besonders wertvolle Eigenschaft haben, praktisch kohlenstofffrei zu sein. Ihre Verwendung wird daher überall dort besonders in Frage kommen, wo die im Hochofen oder Elektroofen er-

geschmolzenen Zusatzlegierungen, die alle mehr oder weniger Kohlenstoff, u. zw. meistens in Form von Metallcarbiden enthalten, infolge der Schwerlöslichkeit dieser Carbide nicht anwendbar sind. Ein weiterer großer Vorteil beim Gebrauch aluminothermischer Metalle ist der, daß sie vollkommen gleichmäßig in ihrer Zusammensetzung sind, da sie in einem einzigen Schmelzfluß entstehen und daher stets mit Sicherheit ein gleichmäßig zusammengesetztes Endprodukt von hervorragenden Qualitätsigenschaften liefern. Dies ist ferner noch bedingt durch den geringen Gehalt an Verunreinigungen in diesen Metallen, welcher bei keiner andern hüttenmännisch hergestellten Legierung erreicht wird.

Von den nach dem aluminothermischen Verfahren hergestellten kohlefreien Metallen und Legierungen haben besonders Chrom, Ferrochrom, Ferrovandium, Ferrotitan, Ferromolybdän und Mangan größere Anwendung in der Hütten Technik gefunden. Es würde hier zu weit führen, näher anzugeben, welchen Einfluß diese Elemente auf die physikalischen Eigenschaften des Stahles ausüben; es sei diesbezüglich auf das Buch GEORG MARS, Spezialstähle, ferner auf die Abhandlungen Eisen und Legierungen in diesem Werk verwiesen.

Hier sollen bei jedem Metall nur kurz die hauptsächlichsten Vorteile gegenüber den gewöhnlichen kohlenstoffreichen Metallen erwähnt werden.

Das kohlefreie Chrom ist ein sprödes Metall mit länglichen, silberweißen Spaltflächen. An der Luft hält es sich unbegrenzt lange, es ist in dieser Beziehung zu den Edelmetallen zu rechnen. In den Handel gelangt dieses Produkt in einer Reinheit von fast 99 %. Neben Spuren von Aluminium enthält es nur noch geringe Mengen Eisen und Silicium. Folgende Durchschnittsanalyse eines Chrommetalles, „Marke Thermit“, sei hier mitgeteilt:

*Cr* 98,95 %, *Fe* 0,45 %, *S* 0,03 %, *Si* 0,35 %, *Al* 0,25 %, *C* 0,06 %.

Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 1540°, es legiert sich indessen leicht und ohne größeren Abbrand mit flüssigem Stahl.

In neuerer Zeit gelangen auch kohlefreie, aluminothermisch hergestellte Ferrochrome in den Handel, u. zw. eine Legierung „Marke Thermit“ mit 75 % Chrom und 25 % Eisen, welches nur ca. 0,5 % Aluminium enthält, und ferner ein 55–60 % iges Produkt mit durchschnittlich 2–3 % Aluminium. Die physikalischen Eigenschaften haben große Ähnlichkeit mit denen des reinen Chrommetalles. Dem Aussehen nach ist diese Legierung kaum von ihm zu unterscheiden, der Schmelzpunkt liegt annähernd in gleicher Höhe (ca. 1550°), auch die Legierungsfähigkeit ist die gleiche, wie die des reinen Chroms. Das kohlefreie, 75 % ige Ferrochrom hat seines etwas billigeren Preises halber schnell in die Hüttenpraxis Eingang gefunden. Es ist als Ersatz des reinen Chrommetalles zu verwenden, wenn es auch in manchen Fällen den Gebrauch von diesem nicht zu ersetzen vermag.

Über die Vorzüge bei der Anwendung des kohlefreien Chroms geben die Arbeiten von HADFIELD eingehenden Aufschluß. Er stellte fest, daß im Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt die Kohle an das Chrom als Chromcarbid ( $Cr_2C_3$  oder  $CrC_4$ ) gebunden ist. Dieses Carbid ist aber selbst bei hohen Temperaturen noch sehr beständig und im Stahl schwer löslich. Ungleichmäßige Verteilung des Chroms im Schmelzgut, Härteadern und Blindrisse lassen sich sehr oft auf unvollständiges Lösen der Ferrochrome infolge ihres Carbidgehaltes zurückführen. Wenn auch die mit kohlefreiem Chrom hergestellten Stähle ebenfalls Chromcarbid enthalten und sogar enthalten müssen, da gerade auf deren Gegenwart die Härteeigenschaften beruhen, so besteht doch hierbei ein großer Unterschied, welcher leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, daß die Chromcarbid bei Verwendung des harten Ferrochroms bereits fertiggebildet in den Stahl gelangen, während sie bei Verwendung des weichen, d. h. kohlefreien Chroms sich erst im geschmolzenen Stahl bilden und daher von vornherein gleichmäßig verteilt sind. Im ersten Falle tritt stets eine Vermehrung des Kohlenstoffes im Stahl ein, im zweiten aber nur eine Umlagerung des Eisencarbid im Chromcarbid, bzw. Doppelcarbid. Der Zusatz des Chroms zum Stahlbad erfolgt im Martinofen jeweilig kurz vor beendeter Schmelzung, u. zw. je nach dem Verwendungszweck der Charge in verschiedenen Quantitäten. Hoch-

chromierte Werkzeugstähle, welche neben mehreren Prozenten Chrom noch verschiedene andere Metalle enthalten, stellt man sowohl im Einkommen als auch im Preis den Chromstählen gegenüber. Auch bei Belegguß um einen Chromgehalt von unter 1% handelt es sich. Wenn der Festheitsgrad nicht in Frage kommt, gibt man dem aluminothermischen Produkt den Vorzug.

Das Charakteristicum der Chromstähle, besonders der ternären und quaternären Wolfram- und Nickelstähle, ist die Härte, wodurch auch ihre Anwendung in der Technik bedingt ist. Wir finden deshalb auf dem weiten Gebiete der Fabrikation der Werkzeuge und Geschosse, ferner als Konstruktionsmaterial bei ganz bestimmten Verwendungszwecken; auch sollen sie sich ausgezeichnet für die Herstellung von Dauermagneten eignen.

Ferrovandium wird ausschließlich auf aluminothermischem Wege hergestellt. Die Carbide des Vanadiums sind noch schwerer schmelzbar und werden vom Stahlbad noch weniger aufgelöst als die des Chroms, weshalb hat man die Fabrikation von kohlehaltigen Produkten im Elektrofluß ganz aufgegeben. Die Anwendung des Ferrovandiums in der Stahlindustrie ist eine vielfache: als Räumungsmittel und härtesteigernder Zusatz.

Zunächst wirkt es stark desoxydierend und ferner auch entgasend, da es infolge seiner außerordentlichen Affinität zu Kohlenstoff die Kohlenoxyde unter Carbidbildung aus dem fließenden Stahlbad entfernt. Die Wirkung des Ferrovandiums in dem Stahlbad wurde erst um 1900 durch Aluminothermie bekannt; auch die Art der Verwendung genau studierte und dabei fand, daß das Vanadium in Gestalt von Ferrolegierungen dem Stahl von Vorteil ist. Das Vanadin zusammen mit anderen Metallen. Andererseits wird das Vanadin auch in größeren Mengen als oben, jedoch selten mehr als 1%, in das Stahlbad eingeführt, um neben der Desoxydation und Entgasung auch Legierungszwecke zu erreichen. Man findet es deshalb in den aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl hergestellten Lokomotivrahmen und anderen Maschinenteilen, ferner in Schneidewerkzeugen sowie auch in Nickel- und Chromstählen, weil bei Federn, Triebachsen, Kuppelstangen, Wellen, Zahnrädern und ganz besonders bei Automobilteilen. Eine nicht geringe Verwendung findet Vanadin bei der Fabrikation von Schnellstählen, u. zw. in hervorragendem Maße bei den hochprozentigen Chromwolframlegierungen; aber auch hierbei übersteigt der Gehalt an Vanadin nicht 1%.

Die handelsüblichen Ferrolegierungen haben entweder 25% oder 35–40% Vanadin. Außer geringen Mengen Silicium und Aluminium enthalten sie auch Arsen, Kupfer und andere Schwermetalle in beträchtlichen Mengen. Die 25%ige Legierung kristallisiert in ausgeprägten Würfeln, die höherprozentigen neben silberglänzenden, strahligen, zuweilen auch feinkörnigen Bruch. Der Schmelzpunkt beider Metalle liegt bei etwa 1400–1450°.

Ferrotitan enthält ca. 22–25% Titan, ist spröde, hat feinkörnigen, silberweißen Bruch, ist frei von Carbiden, enthält aber einen alufälligen Zusatz von ca. 5% Aluminium (*D. R. P.* 235461), wodurch eine leichtere Löslichkeit und gleichmäßigere Verteilung im Stahlbad erreicht wird. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 1320–1380°. Der Zusatz erfolgt stets unmittelbar nach dem Abstich direkt durch Einwerfen in den fließenden Metallstrahl, u. zw. in Mengen von ca. 0,1–0,3% Ti. Auf diese Weise wird in der Pfanne die beste Mischung erzielt. Neben Kokillenguß und Stahlgießguß ist es hauptsächlich der Schienenstahl, der ganz besonders in Amerika in größeren Mengen durch Behandlung mit Ferrotitan veredelt und dadurch widerstandsfähiger gegen das rollende Material wird.

Bei Herstellung von Werkzeugstählen kommt in neuerer Zeit der teilweise Ersatz des Wolframs durch Molybdän immer mehr in Aufnahme. In den meisten Fällen genügt etwa die Hälfte oder noch weniger der sonst angewendeten Menge Wolfram, um gleich- oder noch höherwertige Spezialstähle zu erzielen. Auf aluminothermischem Wege werden hergestellt reines Molybdän und Ferrumolybdän mit ca. 80% Mo. Beide Metalle kommen in geschmolzenem Zustand, frei von jeglichen schädlichen Beimengungen auf den Markt. Das Metall selbst hat einen sehr hohen Schmelzp., der noch über 2000° liegt; der Schmelzpunkt des Ferrumolybdäns liegt bei 1600–1650°.

Zur Herstellung von Chrommolybdän-, bzw. Molybdännickelstählen werden ferner ein Chrommolybdän mit 80% Mo und ein Nickelmolybdän mit 75% Mo in den Handel gebracht. Fast ausschließlich zum wasserstoffhaltigen Soudum des

Herstellung von Bor auf Eisen und andere Metalle ist auf aluminothermischem Wege ein Ferrobör hergestellt worden, welches ca. 20% Bor enthält. Technisch hat es bisher noch keine Verwendung in größerem Maßstabe gefunden.

Während alle bisher erwähnten kohlefreien Metalle hauptsächlich in der Eisen- und Stahlindustrie mitbringend Verwendung finden, liegt die derzeitige Hauptverwendung des aluminothermischen Mangans auf anderem Gebiete. Hier ist es die Kupfer- und die mit ihr eng verbundene Bronzeindustrie, welche sich die Anwesenheit des kohlefreien Mangans in umfangreichem Maße zu eigen gemacht haben. Es hat einen Reingehalt von ca. 97%, der Rest ist neben Silicium und Aluminium ca. 1% Eisen. Das sehr spröde, leicht mit dem Hammer zu zerkleinernde Metall zeigt im Bruch häufig schöne regenbogenartige Anlauffarben. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 1245°. Das kohlefreie Metall widersteht dauernd der Einwirkung der Luft, während das kohlehaltige, bis zu 20% Mangancarbid enthaltende bald in Pulver zerfällt; das reine Mangan kann daher leicht mit anderen Metallen legiert werden, ohne Abbrand zu geben, der bei Verwendung von kohlehaltigem Mangan bzw. Ferromangan stets in großer Menge entstehen muß, da Kupfer weder Kohlenstoff noch Carbid zu lösen vermag. Kohlefreies Mangan ist ein ausgezeichnetes Desoxydationsmittel für Kupfer, Bronze und Nickel. Bei Kupferbädern genügt im allgemeinen ein Zusatz von etwa  $\frac{1}{4}\%$ . Ein Überschuß des Desoxydationsmittels wirkt hier mit wenigen Ausnahmen nicht schädlich, sondern eher nützlich, im Gegensatze zu dem viel angewandten Phosphorkupfer, das, im Überschuß angewandt, die Beschaffenheit der Metallgüsse ungünstig beeinflußt. Reines Mangan wird auch als Desoxydationsmittel dem Nickel zugesetzt, zumeist in Mengen von 2–3%. In neuerer Zeit sind vielfach Versuche mit Erfolg angestellt worden, im Neusilber einen Teil des Nickels durch Mangan zu ersetzen. Wird es in Mengen bis 3% dem Messing zugesetzt, so entstehen die hochwertigen Manganbronzen. Die Verwendung des Mangans in der Kupfer- und Bronzeindustrie geschieht vielfach in Gestalt hochprozentiger Zwischenlegierungen. Hier werden besonders Legierungen von Mangan mit Kupfer, Zinn oder Zink gebraucht. Handelsübliche Legierungen sind vor allem Mangankupfer mit einem Gehalt von ca. 30% Mangan, Manganzinn mit 50% Mangan, Manganzink mit 20% Mangan. Zur Einführung von Chrom in Kupferlegierungen, besonders zur Herstellung von Chrommanganin wird eine Legierung von 70% Mangan und 30% Chrom hergestellt.

In ähnlicher Weise wie bei den flüssigen Eisen- und Stahlbädern will man in neuerer Zeit auch bei Kupfer- und Bronzegüssen erhebliche Qualitätsverbesserungen durch die Einführung geringer Mengen Titan und Vanadium festgestellt haben; beide Metalle sollen auch hier ausgezeichnete Desoxydationsmittel sein und auf diese Weise wesentlich zur Erhöhung der physikalischen Eigenschaften der Kupfer- und Bronzegüsse beitragen. Handelsware ist Vanadinkupfer mit ca. 8% Vanadin und Titankupfer mit ca. 6–7% Titan. Zu ähnlichen Zwecken dient auch eine schon länger bekannte Legierung von ca. 70% Mangan und 30% Titan. Zur Herstellung eisenhaltiger Bronzen, die in Seewasser und Säure beständig sind und hohe Festigkeit aufweisen, wird ein aluminothermisches Ferrokupfer verwendet, welches neben 50% Eisen noch 50% Kupfer enthält. Der Vollständigkeit halber sei noch Manganbör mit 30% Bor erwähnt. Diese Legierung soll ebenfalls zu Desoxydationszwecken dienen und auch die Leistungsfähigkeit des Kupfers günstig beeinflussen.

In manchen Fällen zieht man es vor, die Zusatzmetalle in flüssigem Zustand zu verwenden, wie in der Stahlindustrie z. B. neuerdings das flüssige Ferromangan. Hierzu eignen sich ganz besonders die aluminogenetischen Metalle, da

man sie leicht als Schmelzfluß zur Verfügung hat, wenn man sie direkt nach der Thermitreaktion in das Bad gießt. Schon lange wird auf diese Weise Nickel dem Gußeisen zugeführt.

## II. Die Gewinnung von künstlichem Korund,

der unter der Marke „Corubin“ infolge seiner außerordentlichen Härte und Schleiffähigkeit zu Schleifschleiben und als Poliermittel, aber auch wegen seines hohen Schmelzpunktes als hochfeuerfestes Material für Ofenauskleidungen, zur Herstellung von Tiegeln und feuerfesten Gefäßen Verwendung findet.

Diese vorzüglichen Eigenschaften verdankt er außer seinem hohen Gehalt an Tonerde (bis 95 %) hauptsächlich dem Umstande, daß er völlig wasserfrei ist, im Gegensatz zu dem natürlichen Schmirgel, bei welchem die Tonerde zum Teil Hydrat neben großen Mengen von Eisenoxyd vorhanden ist. Das von der Chromfabrikation herrührende Material übertrifft alle anderen Sorten sowohl an Schleiffähigkeit als Feuerbeständigkeit, infolge seines Gehaltes von kleinen Prozentsen Chromoxyd. Dieses Oxyd bedingt auch das rötliche Aussehen, ganz besonders der kleinen Kristallplättchen. Im Gegensatz zu anderen künstlichen Schmelzflüssen, wie dem Corubin, in Vakuumröhren den Kathodenstrahlen ausgesetzt, intensiv, was sonst nur bei Edelsteinen bemerkt wird; bei dem chromoxydhaltigen Produkt ist das Purpurlicht nicht von dem der echten Rubine zu unterscheiden (s. auch Schleifmittel).

## III. Die Wärmeerzeugung für Metallbearbeitung.

Die Anwendung des Verfahrens für diesen Zweck wird auch als Thermit-schweißung oder GOLDSCHMIDTSches Schweißverfahren bezeichnet. Zur technischen Ausnutzung der bei der aluminothermischen Reaktion entstehenden Wärme verwendet man ausschließlich ein Gemisch von Eisenoxyd bzw. Oxyduloxyd mit Aluminium, „Erwärmungsmasse, Marke Thermit“. Gemäß der chemischen Formel besteht sie aus ca. 75 % Eisensauerstoffverbindung und 25 % Aluminium.

Über die Wirkungsweise des Thermits auf Eisen gibt folgender einfache Versuch Aufschluß: Gießt man kurz nach der Reaktion den Inhalt des Tiegels in eiserne Schälchen von ca. 5 mm Stärke, u. zw. in das eine Schälchen nur die Schlacke, in ein zweites nur das flüssige Eisen und in ein drittes sowohl die Schlacke wie auch das Eisen, so sieht man nach dem Erkalten, daß im ersten Falle das Schälchen überhaupt nicht angegriffen wurde. Im zweiten Falle hat sich das Thermiteseisen mit der Schale fest verschmolzen, während im dritten Falle keine Vereinigung mit dem Schälchen stattfand; der Inhalt läßt sich leicht herausnehmen, und man ersieht beim Zerschlagen, daß das Eisen durch eine dünne Schlackenschicht daran verhindert worden ist, sich mit dem Schälchen zu verschweißen; es ähnelt der Fall dem Ei, wo das Eiweiß eine Berührung des Eidotters mit der Schale verhindert. Auf diesem verschiedenartigen Verhalten des Schmelzgutes beruhen nun sämtliche Anwendungsarten. Bevor hierauf näher eingegangen wird, sei noch erwähnt, daß das aluminothermisch geschiedene Eisen folgende Zusammensetzung hat:

ca. C 0,10 %, S 0,03 %, Mn 0,08 %, P 0,04 %, Si 0,09 %, Cu 0,00 %, Al 0,00 %.

es ist also ein weiches Schmiedeeisen. Zur Erhöhung der Festigkeit kann man dem Eisen Zusatz von Legierungen mit Eisenkohlen geben, wenn man es in der Hand hat, so sieht man nach dem Erkalten, daß im ersten Falle das Schälchen überhaupt nicht angegriffen wurde. Im zweiten Falle hat sich das Thermiteseisen mit der Schale fest verschmolzen, während im dritten Falle keine Vereinigung mit dem Schälchen stattfand; der Inhalt läßt sich leicht herausnehmen, und man ersieht beim Zerschlagen, daß das Eisen durch eine dünne Schlackenschicht daran verhindert worden ist, sich mit dem Schälchen zu verschweißen; es ähnelt der Fall dem Ei, wo das Eiweiß eine Berührung des Eidotters mit der Schale verhindert. Auf diesem verschiedenartigen Verhalten des Schmelzgutes beruhen nun sämtliche Anwendungsarten. Bevor hierauf näher eingegangen wird, sei noch erwähnt, daß das aluminothermisch geschiedene Eisen folgende Zusammensetzung hat:

ca. C 0,10 %, S 0,03 %, Mn 0,08 %, P 0,04 %, Si 0,09 %, Cu 0,00 %, Al 0,00 %. es ist also ein weiches Schmiedeeisen. Zur Erhöhung der Festigkeit kann man dem Eisen Zusatz von Legierungen mit Eisenkohlen geben, wenn man es in der Hand hat, so sieht man nach dem Erkalten, daß im ersten Falle das Schälchen überhaupt nicht angegriffen wurde. Im zweiten Falle hat sich das Thermiteseisen mit der Schale fest verschmolzen, während im dritten Falle keine Vereinigung mit dem Schälchen stattfand; der Inhalt läßt sich leicht herausnehmen, und man ersieht beim Zerschlagen, daß das Eisen durch eine dünne Schlackenschicht daran verhindert worden ist, sich mit dem Schälchen zu verschweißen; es ähnelt der Fall dem Ei, wo das Eiweiß eine Berührung des Eidotters mit der Schale verhindert. Auf diesem verschiedenartigen Verhalten des Schmelzgutes beruhen nun sämtliche Anwendungsarten. Bevor hierauf näher eingegangen wird, sei noch erwähnt, daß das aluminothermisch geschiedene Eisen folgende Zusammensetzung hat:

Man beschneidet  $z$  bestimmt ist. In dieses Loch setzt man einen Metallkonus und drückt ihn mit einem Hammer gegen die Innwandung und dem Konus mit Teermagnesit, der auf dem Konus aufgetragen ist, mittels eines Stampfeisens durch Hammerschläge fest aus. Nach Herausnehmen des Konus schraubt man ein Winkeleisen  $w$  an den oberen Rand der Hülle, um den ganzen Tiegel in einen portabel zu machen und ihn vor Deformationen zu schützen. Der Tiegel wird auf einen Arbeitstisch, wie früher beschrieben, getrocknet und gegläht und ist dann gebrauchsfähig. Das Abfließen des Abflußbloches sowie das Abstechen des flüssigen Eisens geschieht wie folgt: Wie man aus der Abb. 109 sieht und aus der Abb. 109 ersichtlich ist, wird ein in die untere Öffnung passender Magnesitkörper ( $e$ ) eingesetzt, welcher nach Verschleiß ausgewechselt wird. In diese enge Röhre hängt man ein Eisenstäbchen  $f$ , das oben in zwei Teile gespalten und auseinandergeschlagen ist; hierüber wird ein Asbestplättchen ( $b$ ) und darüber ein kleines rundes Eisenplättchen ( $c$ ) von ungefähr der Größe eines Zweimarkstückes frei aufgelegt, auf welches dann ein Löffel voll trockenen Magnesitandes ( $a$ ) oder gepulverter Schlacke gestreut wird. Wird nach Beendigung der Reaktion der Tiegel durch leichten Schlag in die Höhe gehoben, so öffnet er den Verschuß und das Metall fließt, obwohl wie die Schlacke fließen in dünnem Strahle heraus. Die auf den ersten Blick etwas komplizierte Verschußvorrichtung ist deswegen nötig, weil das Eisen nicht mit dem Metallplättchen in Berührung kommen darf, da es sonst durchschmilzt und der Tiegelinhalt sich automatisch entleert; anfangs arbeitete man so, weshalb diese Art Tiegel „automatische Tiegel“ genannt werden; der Name wurde später beibehalten und auch auf die Arbeitsweise mit dieser Anordnung übertragen.

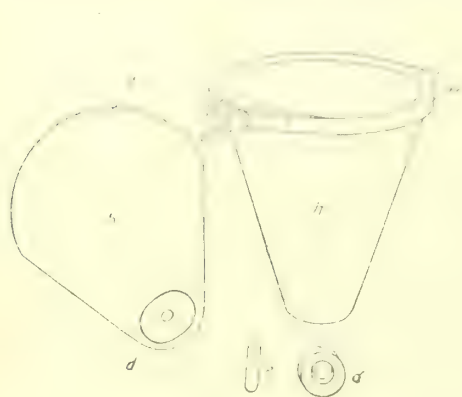


Abb. 108.  $d$  Magnesithohlkörper;  $w$  Winkeleisen;  $h$  perforiertes Blech;  $e$  Röhrrchen aus gebranntem Magnesit.

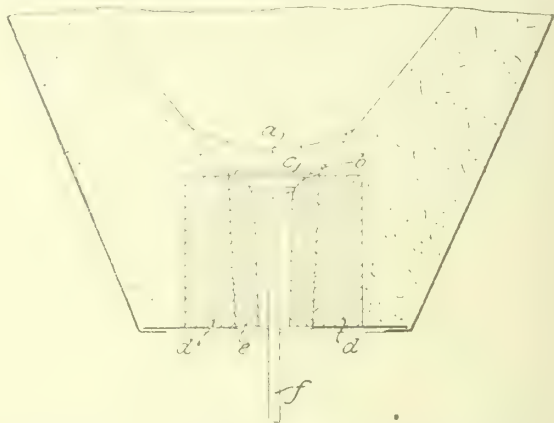


Abb. 109.  $a$  Magnesitand;  $b$  Asbestplättchen;  $c$  Eisenplättchen;  $d$  Magnesithohlkörper;  $e$  Magnesitröhrrchen;  $f$  Eisenstäbchen.

(automatisches Schweißverfahren). Die Art des Verschlusses ist genau dieselbe, ob es sich um einen Tiegel für einige Kilogramm oder für einige 100  $kg$  handelt. Im letzten Falle kann man das Ausflußloch, welches gewöhnlich 10  $mm$  beträgt, um einige Millimeter erweitern. Aus der Abb. 109 lassen sich annähernd die Größenverhältnisse ersehen, unter Zugrundelegung von ca. 10  $mm$  für den Ausflußkanal.

Bei Verwendung der Spezialtiegel entzündet man eine geringe Menge Thermit und gibt das restliche Quantum nach; der automatische Tiegel dagegen wird mit der Gesamtmenge gefüllt, selbst bei mehreren 100  $kg$ , und dann oben angezündet.

Nachstehende Skizze zeigt, wie man zu verfahren hat, um entweder zuerst die Schlacke (Abb. 110) oder das Eisen mit dem zu bearbeitenden Stücke zur Berührung zu bringen (Abb. 111). Um letzteres zu erreichen, kann man entweder die Schlacke abgießen und dann das flüssige Eisen verwenden (Abb. 111), oder man benutzt einen automatischen Tiegel, welcher gestattet, das Eisen von unten zuerst aus dem Tiegel herausfließen zu lassen (Abb. 112). Auf diese Weise ist man durch entsprechende Wahl der Form und des Quantums Thermit in der Lage, das Werkstück ganz oder nur teilweise vom flüssigen Eisen umspülen zu lassen (Abb. 115). Aus Abb. 110 und 114 ist schließlich ersichtlich, wie sich Schlacke und Eisen verhalten, wenn der ganze Inhalt des Tiegels über den Rand entleert wird, also zuerst die Schlacke und dann das Eisen ausfließt, im Gegensatz zu Abb. 111, 112 und 115. In manchen Fällen kann man auch das Thermit ohne jeden Tiegel verwenden, wobei allerdings gewisse Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen, um eine Vereinigung des flüssigen Eisens mit dem Arbeitsstück zu erzielen, ohne daß dies durch die Schlacke verhindert wird (Abb. 113).

Je nachdem nur die Wärme ausgenutzt wird oder das Eisen selbst Verwendung findet, ergeben sich folgende verschiedenen Anwendungen des Thermitverfahrens:

1. Die Stumpfschweißung für Rohre, Quadrat- und Rundstäbe etc. und das lokale Erhitzen eiserner oder stählerner Konstruktionsteile (Abb. 110).
2. Die Ausbesserung kleiner Fehler in Guß- und Schmiedestücken (Abb. 111).
3. Das sog. automatische Verfahren zum Schweißen größerer Stahlguß-, Gußeisen- und Schmiedestücke (Abb. 112).

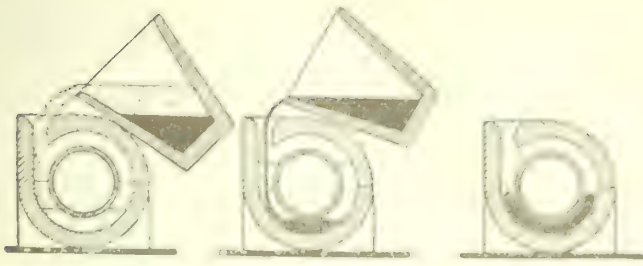


Abb. 110.

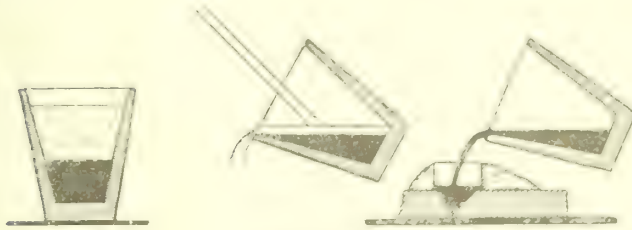


Abb. 111.

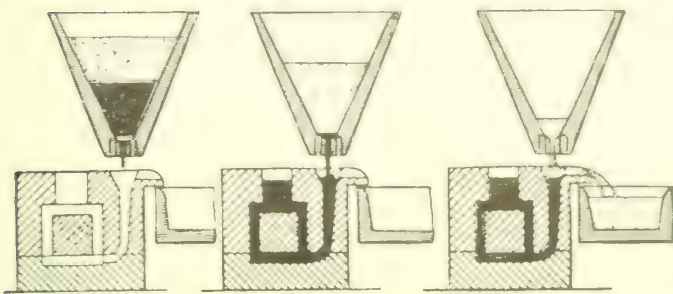


Abb. 112.

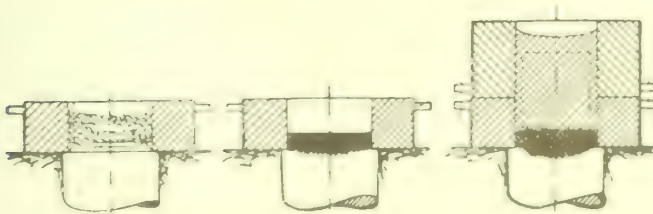


Abb. 113.

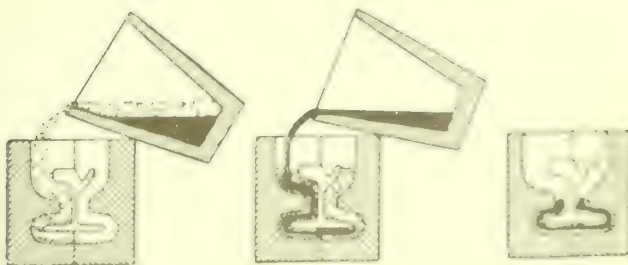


Abb. 114.

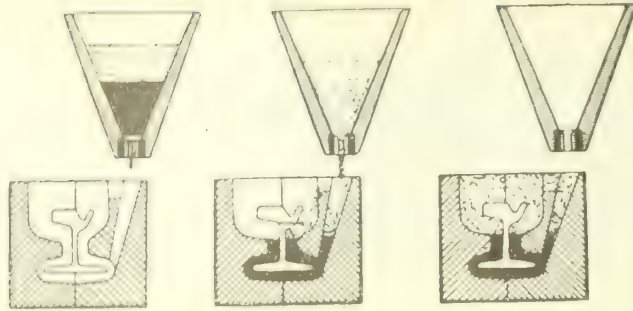


Abb. 115.

#### 4. Die Schienenschweißung (Abb. 116).

5. Das Anschweißen von Walzenzapfen durch Aufweichen der Bruchfläche mittels Thermit und Angießen eines neuen Stückes mit flüssigem Gußeisen oder Stahl (Abb. 113).

#### 6. Verschiedene Anwendungen des Thermits im Hüttenbetriebe.

Bei allen diesen Verfahren ist man in der Lage, die für jeden einzelnen Zweck erforderliche Thermitmenge vorher genau zu bestimmen und abzuwägen, indem man die einmal experimentell festgelegten Normen unter Verwendung folgender Zahlen umrechnet:

Das *spez. Gew.* des Thermits als Pulver ist ungefähr 1,4, nach der Reaktion ungefähr 4. Das Volumen ist zu einem Drittel ausgefüllt von Eisen und zu zwei Dritteln von Schlacke. Wird dem Thermit ein gewisser Zusatz von Eisenstanzen gegeben, so ist dies bei der Berechnung des Volumens von Eisen zu berücksichtigen, wobei als *spez. Gew.* für Eisen ca. 8 angenommen werden kann.

Recht zahlreiche sind die Abhandlungen, in welchen über die genaue Ausführung und Anwendung nähere Angaben gemacht werden. Im Polytechnischen Zentralblatt 1900, 17, ferner *I. G.* 1900 und *D.* 318, 47, 48 [1903] finden sich ausführliche Tabellen und Winke zum Schweißen von Rohren, Profileisen etc. mittels Thermits. Die zu schweißenden Flächen werden metallisch rein und lückenlos aufeinandergepreßt, dann wird in eine

Form aus Gußeisen oder Eisenblech, welche die Schweißstelle umgibt, flüssige Thermitmasse aus einem sog. „Spezialtiegel“ eingegossen. Dadurch wird die Schweißstelle so hoch erhitzt, daß durch Anziehen der Schrauben des Klemmapparats eine Stumpfschweißung der aufeinandergepreßten Flächen eintritt. Ein derartig geschweißtes Rohr hat bei Dampfleitung selbst gegen die beste Flanschenverbindung den Vorteil, daß sie keinerlei Unterhaltungskosten fordert, da ein Undichtwerden durch Temperaturdifferenzen vollständig ausgeschlossen ist, was bei Flanschen nur durch häufiges Auswechseln der Dichtungsscheiben und Anziehen der Schrauben möglich ist.

In dem hochoverhitzten Thermitmassen hat man ein vorzügliches Material, kleine Schönheitsfehler, defekte Stellen etc. dadurch auszubessern, daß man nach Entfernen der Schlacke das flüssige Eisen auf die gut gereinigte und ev. erhitzte Stelle gießt, wobei es fest verschweißt. Handelt es sich um größere Mengen, so wendet man besser das automatische Verfahren an, wobei eine intensive Ausnutzung der Hitze stattfindet. Diese Art der Verwendung des Thermits ist für die Technik von

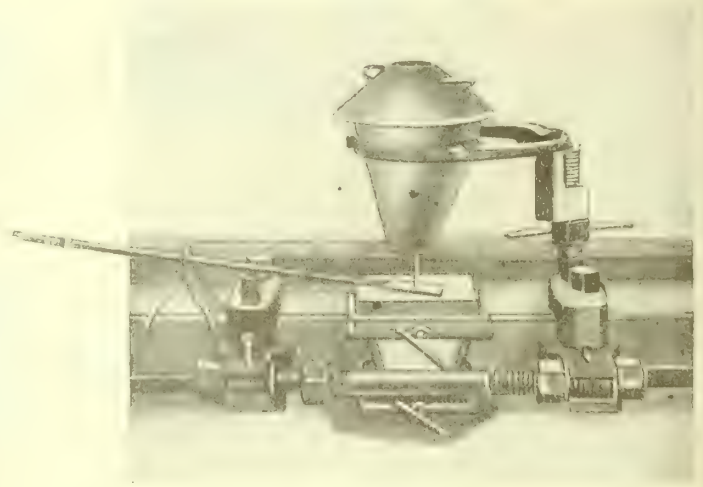


Abb. 116.

großer Bedeutung. In sie werden sämtliche Teile jeder Art, gelochene Kurbelzapfen, Schiffssteyern, Schraubenmutter, Räderchen, Lokomotivrahmen, Träger und Profileisen jeder Form und Dimension durch Umgießen von Thermiten wieder zu vereinigen oder abgebrochene und schadhafte Teile neu anzusetzen. Für dergleichen Arbeiten werden nun das Zerschmelzungsverfahren an, bei welchem nur das Fließen des Arbeitstoffs umhüllt und infolge seiner hohen Temperatur mit allen Metalleisen, mit denen es in Berührung kommt, verschmilzt, die Schmelze wird bei dieser Ausbreitung in das adäquaten Volumen sich vergrößert (M.A. & Z. 21/115 (1901) und 1155 (1901)) *Z. angew. Ch.* 1902 1/97, ferner in Schmelzmetall. VII. 106 (1900).

Für das Zerschmelzungsverfahren sind hauptsächlich zwei Vorzüge aus der Kombination der beiden Ausführungsarten hervorgehend, da der Schmelzwerk aus Form festgesetzt muß, Steg und Fuß dagegen mit Vorteil eine Verformung durch angeschlossene Thermiteisen erfahren. Für ein solches Klemmapparat eingespannten Schienen werden am Stoß mit einer Form aus feuerfestem Sand umgeben. In dem Punkt (Abb. 117) durch einen stählernen Kasten kann ein strom leitendes, das übrige Thermiteisen, das Fuß und Steg miteinander verschweißt; die nachfolgende Schlacke umhüllt den Kopf der Schiene, der dadurch auf Schweißtemperatur gebracht wird und mit Hilfe des Klemmapparats stumpf geschweißt wird. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei noch nicht eingeführtem Gießes anwendbar. In der Schienenherstellung, bereits im Winter verlegt, kann wird auf

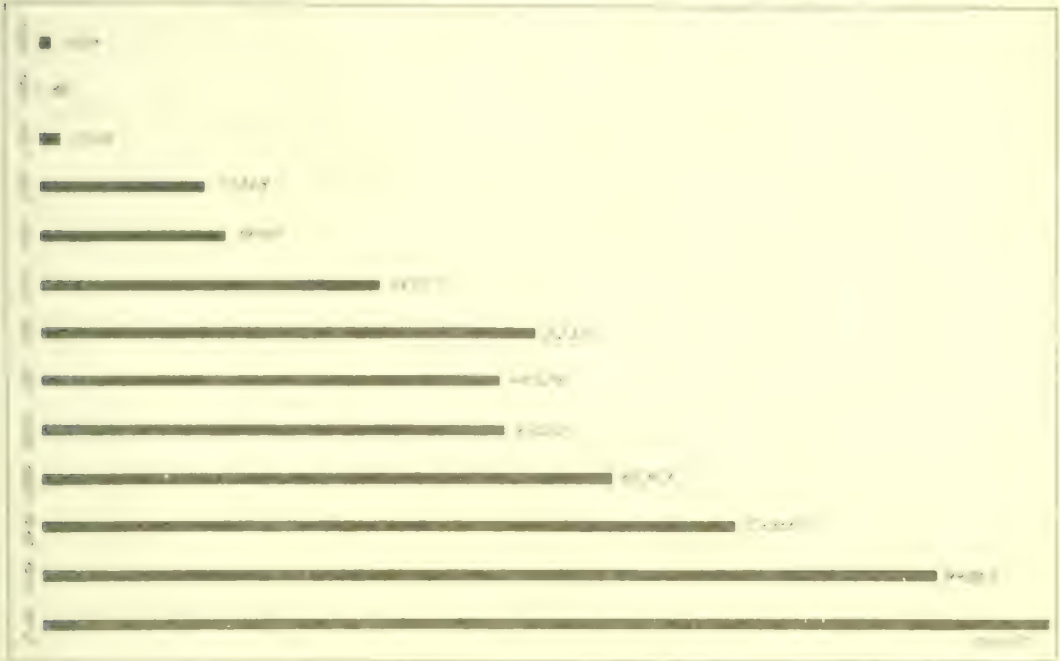


Abb. 117. Schienenschweißung nach dem aluminothermischen Verfahren.

eine Stumpfschweißung des Kopfes verzichtet und nur Fuß und Steg mit Thermiten umgossen. Die Anwendung dieser einfachen Umgießung erfordert aber ganz besondere Rücksichtnahme auf die klimatischen Verhältnisse. In besonderen Fällen kann auch für Schienenschweißungen das einfache Stumpfschweißverfahren, wie bei der Rohrschweißung beschrieben, angewendet werden (A. 111).

Zur Herstellung der Schienen wird in den letzten Jahren immer mehr kohlenstoffreicheres Material verwandt; da hierdurch die Schweißbarkeit geringer wird, legt man zwischen die beiden Schienenenden ein verkupfertes oder vernickeltes Blech aus welchem Schmiedeeisen (Metallogenes Verfahren D. R. P. A. G. 34823 1/49/3), wodurch der Schweißstelle eine Festigkeit gegeben wird, die nicht von derjenigen der Schiene abweicht.

Die Vorteile einer verschweißten Schienenstrecke gegenüber einer mit Laschen verschraubten sind sehr groß. Die Klemmapparate des ganzen Strecken sind, aber auch die der unmittelbaren Gleisezeit bedienung vereinfacht, die Anschaffungskosten für Laschen, deren die Unterhaltungskosten für die Nacharbeiten der Schienen an den Laschen fallen muss, die Kosten für die Schweißarbeiten, die durch die Querriegel, die auch Klemmapparate, die in einem einzigen Gleise Teil, daher sind die für ungeschweißte Gleise erforderlichen Kupferverbinder, welche je zwei Schienenenden sind, schwinden, überdies Stimmertief durch einen Klemmapparat, der verschweißten Ströme sind ausgeschaltet. Das kontinuierliche Gleise gestattet den Fahrzeugen ein von Stößen und Erschütterungen freies Fahren, was bei den Verbindungen der einzelnen Gleise und Schienen von großem Einfluss ist (D. 500.000 u. Klein-Zg. 1901 44, Techn. Mitt. 1901 30 304).

Von den verschiedenen Schweißmethoden steht das aluminothermische, was sowohl hinsichtlich der Einfachheit der Ausführung, als auch seiner Sicherheit, im höchsten Grade, eine vollkommene, wenig Werkzeugen bedienendes Mittel ist, die Stöße von und nach der

Abbildung und ein sehr einfacher Apparat zum Ausrichten und Zusammenstauchen der schweißlinienenden bilden die ganze Ausrüstung einer aus zwei bis fünf Mann bestehenden Schweißmannschaft, welche bequem an einer Baustelle 15–20 Stöße pro Tag verschweißen kann (Abb. 9). Ende 1912 sind nach diesem Verfahren über  $\frac{1}{2}$  Mill. Stöße verschweißt worden. Die Entwicklung des Verfahrens ist in der Abb. 117 dargestellt.

Abgebrochene Teile an Gußstücken, speziell die Zapfen an Walzen werden in der Praxis oft durch Erhitzen repariert, daß man so lange flüssiges Eisen über die Bruchstelle fließen läßt, bis ein Erweichen derselben stattgefunden, worauf man den Zapfen angießt. Denselben Zweck kann man einfacher und billiger durch Thiermit erreichen (Abb. 115), wobei pro Dezimeter nur ca. 2 kg erforderlich sind. Nach Abziehen der Schlacke hat das Thiermiteisen die Bruchstelle derart aufgeweicht, daß nachgegossenes Gußeisen oder flüssiger Stahl sich absolut fest mit dem Stück verbindet (Z. d. Walzwerke, 1902).

Außer den vorbeschriebenen Gebrauchsarten findet das Thiermit in Hüttenwerken und Eisenverarbeitungsanlagen noch weitgehendste Verwendung, z. B. als sog. Titanthermit zum Entgasen und Reinigen von flüssigen Gußeisens zwecks Erzielung porenfreier dichter Güsse, zum Flüssighalten von Steigtrichtern und zur Vermeidung von Lunker in Schmiedeblocken und Gußstücken. Ausführlicher Bericht hierüber: *Ir. a. St. J.* 1912, Nr. 2, Vol. LXXXVI 18/90. Weil.

**Alumnol** (M. L. B.),  $\beta$ -naphtholdisulfonsaures Aluminium, wurde nach D. R. P. 74209 dargestellt, indem  $\beta$ -Naphthol durch Erhitzen mit 3 T.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf 110° sulfuriert und die entstandene Sulfosäure über das Bariumsalz in das Aluminiumsalz übergeführt wurde. Weißes Pulver, leicht löslich in Wasser und in Glycerin, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. 1892 als Adstringens in den Arzneischatz eingeführt, jetzt kaum noch verwendet. Zernik.

**Alundum** ist ein durch elektrisches Schmelzen von Bauxit gewonnenes Produkt und ist gemäß seiner Herstellung als geschmolzene Tonerde zu betrachten. Der nach dem französischen Fundort Baux benannte Bauxit findet sich auch in Amerika in großen Mengen, wo einer der größten Produzenten der geschmolzenen Tonerde, die NORTON COMPANY, in den Staaten Georgia, Alabama und Arkansas große Fundstätten besitzt. Da außer der leichten Beschaffung des Bauxits hauptsächlich billige elektrische Energie für die Fabrikation maßgebend ist, hat sich die Industrie der geschmolzenen Tonerde in der Nähe von Wasserfällen angesiedelt, so die erwähnte NORTON COMPANY an den Niagarafällen, die Firma MEYER & SCHMIDT, die ihr Produkt unter dem Namen Elektrorubin in den Handel bringt, in Rheinfelden und die ELEKTRITWERKE in Wien. Auch in Frankreich, in Froges (Isère), wurde eine Zeitlang geschmolzene Tonerde fabriziert.

Ein anderer Weg zur Erzeugung geschmolzener Tonerde ist das GOLDSCHMIDT'sche Thiermitverfahren (s. Aluminothermie), bei welchem das durch Umsetzung von Aluminium und Metalloxyden entstandene Aluminiumoxyd als Schlacke auf dem gebildeten Metallregulus schwimmt. Das auf diese Weise erhaltene Nebenprodukt kommt als Korundin oder Corubin in den Handel.

Das Fabrikationsverfahren der NORTON Co. ist in seinen Hauptzügen der Öffentlichkeit bekannt geworden. Das geförderte Bauxitmineral, von welchem nur die reinsten Teile auf Alundum verarbeitet werden, wird teilweise erst durch einen Waschprozeß aufbereitet, wodurch es von Lehm, Sand und Schlamm befreit wird, zum Teil wird es ohne Aufbereitung gleich der Trocknung und Calcination unterworfen, die hauptsächlich die Zerstörung etwa vorhandener organischer Beimengungen bezweckt. Zum Calcinieren dient ein moderner Drehofen von 18 m Länge, wie er in Zementwerken üblich ist, mit dem täglich 40 t durchsetzt werden können. Die Beheizung der schrägliegenden Trockentrommel, die durch Kammradantrieb gedreht wird, geschieht durch Wassergas, dessen Flamme mit dem Trockengut im Gegenstrom in Berührung kommt (s. a. Aluminiumverbindungen).

Der calcinierte Bauxit wird nun in einem elektrischen Ofen geschmolzen. Eine ältere, jetzt schon verlassene Konstruktion von CH. B. JACOBS bestand aus einem Herd, der von einer mit Kalk und Kohleziegeln bedeckten gußeisernen Platte gebildet wurde. Den Herd umrahmte ein Eisenblech, das mit feuerfesten Steinen und

Kohleziegeln, die in Wandung derselben ausgefüllt sind. Die von Pince parallele Elektroden wurden durch die Wandung geführt. Der Herd war auf einer Schraubenspinde montiert, durch die er gehoben und gesenkt werden konnte. Den Ofen umgab ein festes Gitter, auf vier Füßen ruhte. Die Öffnung des Ofens nach oben verjüngte und eine Öffnung besaß, durch die das Schmelzgut eingeführt und die Gase abgezogen werden konnten.

Jetzt befindet sich bei der NORTON CO. eine von A. C. HIGGINS herrührende Konstruktion im Betrieb (Abb. 118). Das Besondere derselben besteht in ihrem wasser-gekühlten Ofenmantel. Der nach oben sich konisch verjüngende Mantel aus starkem Blech wird an seiner ganzen Fläche berieselt und das Kühlwasser in einer auf dem Umfang des Herdes angebrachten Rinne gesammelt, von wo es durch ein Rohr abgeleitet wird. Nur der Herd des Ofens ist mit Kohleziegeln gepflastert, während der vom Ofen abhebbare Mantel keine Ausdehnung hat. Esen bildet sich somit beim Schmelzen des Bauxits von selbst, indem die Temperatur der Elektroden durch das Kühlwasser so niedrig gehalten wird, daß das Schmelzgut an ihm eine erstarrte Kruste bildet, die die Wärme sehr schlecht leitet und somit als Ofenfutter dient.

Der Ofen wird durch zwei Elektrodenpakete Wechselstrom von 110 Volt und etwa 2500 Amp. zugeführt. Durch die beiden Lichtbogen wird der Bauxit bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und dann weiteres Material je nach der Dauer des Schmelzens aufgegeben. Die Temperatur der Schmelze beträgt 2800–3300°. Sobald der Ofen gefüllt ist, wird der Schmelzprozeß beendet, die Elektroden werden herausgezogen, und man läßt die geschmolzene Masse langsam erkalten. Dann wird der Mantel, der sich von der erstarrten Schmelze leicht löst, hochgehoben und der



Abb. 118. Nach Higgins.  
„Technische Elektrochemie I.“

auf Rädern laufende Herd mit dem geschmolzenen Block weggefahren. Letzterer wird heruntergeschoben und der Herd wieder zum Mantel und den Elektroden zurückgebracht, so daß der ganze Ofen wieder betriebsbereit ist. Der Block wird zur weiteren Verarbeitung von der nicht ganz geschmolzenen äußeren Kruste befreit. Dann kommt er in ein Brecherwerk, wo er auf Stückgröße von einer Mannfaust zerkleinert wird. Der hierbei abfallende Staub kommt mit der vom Block entfernten Kruste zusammen nochmals in den Ofen. Die Stücke werden über ein Band ohne Ende geführt, wo von Arbeitern die noch vorhandenen Krustenreste abgesucht werden.

Während des Schmelzens wird durch die Elektroden aus dem Bauxit Eisen reduziert, das 5–12% Si enthält, in welcher Form es an schlackartigen Verhältnissen verhält.

Das zerkleinerte Schmelzprodukt ist im allgemeinen rotbraun und zeigt gelegentlich Anlauffarben, die auf einen Titangehalt schließen lassen. Es finden sich im Innern der Blöcke manchmal auch durchsichtige Kristalle die die Farben des Rubins und Saphirs haben. Nach der Zerkleinerung wird das Schmelzprodukt nach der Fabrik der NORTON COMPANY in Worcester (Massachusetts) gebracht, wo es entsprechend gekörnt wird, um dann als Schleifmittel, zum Schleifen auf Schleifsteinen, Schleifscheiben, Schmirgelpapier u. a. verwendet zu werden.

Das rotbraune Alundum, das auf Schleifmittel verarbeitet wird, enthält 5–8% Verunreinigungen neben 92–95%  $Al_2O_3$ . Es ist eine dichte glasige Masse vom spez. Gew. 3,9 und einer Härte zwischen Korund und Diamant, so daß Rubin und Saphir, die gefärbten Varietäten des Korunds, von Alundum geritzt werden. Infolge des hohen Schmelzpunktes von ca. 2000° und der hohen Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien und geschmolzene Alkalicarbonate ist das Alundum für feuerfeste Produkte sehr geeignet. Es wird mit Hilfe von Bindemitteln geformt und z. B. auf feuerfeste Ziegel, die zum Ausmauern von Öfen dienen, verarbeitet. Versuche mit solchen Ziegeln haben ergeben, daß sie in basischen offenen Herdöfen von Schlacken nur wenig angegriffen werden. Als Auskleidung eines Devilleofens haben sie sich bei wiederholten Bränden bei 1800° auch gut bewährt. Der allgemeinen Verbreitung der Alundumziegel als Ofenfutter steht der etwas hohe Preis im Wege.

Außer dem rotbraunen Alundum wird ein wesentlich reineres weißes Produkt mit 99%  $Al_2O_3$  hergestellt, das dem ersteren gegenüber gewisse Vorzüge hat. Der Schmelzpt. liegt etwa 50° höher, der Ausdehnungskoeffizient ist noch geringer, u. zw. schwankt die Ausdehnung in der Wärme linear zwischen 0,0000085 und 0,0000059. Die Wärmeleitfähigkeit des Alundums ist 1,6mal so groß wie die des Porzellans, andererseits ist es auch bei hohen Temperaturen ein besserer Isolator für Elektrizität als letzteres.

Diese günstigen Eigenschaften machen das Alundum zur Herstellung der verschiedensten Laboratoriumsapparate sehr geeignet. So werden daraus Tiegel, Muffeln, Verbrennungsschiffchen, Röhren für Drahtwiderstandsöfen u. s. w. hergestellt. Zum Formen werden dem gekörnten Alundum keramische Bindemittel zugesetzt, mit deren Hilfe die Porosität in weiten Grenzen variiert werden kann. Es können für Flüssigkeiten beinahe undurchdringliche, aber auch hochporöse Massen erhalten werden, so daß daraus z. B. auch Filtriertiegel nach GOOCH herstellbar sind. Versuche, Gegenstände aus gegossenem Alundum herzustellen, haben zu keinem vollen Erfolg geführt.

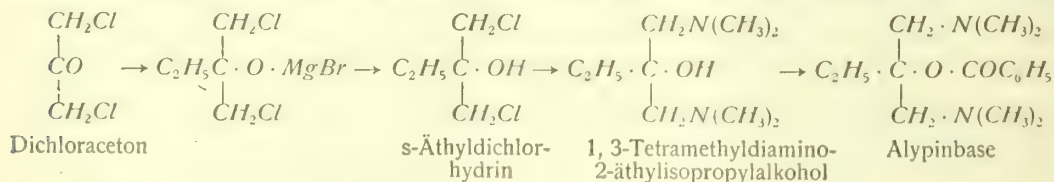
Auch als Magerungsmittel wird Alundum in der Keramik bei der Fabrikation wertvollerer Materialien benutzt. So eignet es sich z. B. als Zusatz zur Masse der Glühstrumpfinge für Invertbrenner ganz besonders (*Sprechs.* 46, 79 [1913]).

Die Ausbeute bei der Fabrikation des Alundums pro Pferdekraftjahr berechnet F. HILLER nach Literaturangaben auf 2,86 t, die er für noch sehr steigerungsfähig hält. Die Produktion betrug im Jahre 1907 3058 t im Werte von M. 1721615.

**Literatur:** ASKENASY: „Technische Elektrochemie I“. Braunschweig 1910 (Beitrag von F. HILLER über „Geschmolzene Tonerde“), wo auch die ältere Literatur angegeben ist. — *Ch. Ztg.* 35, 678, 895 und 1008 [1911]. — *Met. and Chem. Eng.* 9, 225 [1911] und 10, 129 [1912]

Heinrich Kellermann.

**Alypin** (Bayer), Benzoyl-1, 3-tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohol-monochlorhydrat, wird nach D. R. P. 168491 folgendermaßen erhalten:

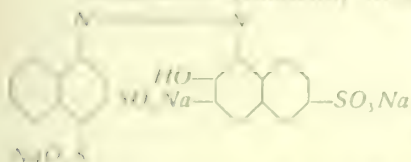


Weißes, krystallinisches Pulver, das aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, ohne sich äußerlich zu verändern (*Ap. Z.* 1905, Nr. 74). Das bei 100° getrocknete Präparat schmilzt bei 169°. Leicht löslich in Wasser zu einer neutralen, bitter schmeckenden Lösung, die durch kurzes Aufkochen sterilisierbar ist, ohne Zersetzung zu erleiden.

**Alypinnitrat**, *Alypinum nitricum*, ist ein weißes krystallinisches, nicht hygroskopisches Pulver vom *Schmelztp.* 159°, das sich im übrigen wie das Chlorhydrat verhält. Alypin wurde 1905 als relativ ungiftiger Coarctansatz in den Arzneischatz eingeführt, es ruft keine Mydriasis hervor, auch keine Akkommodationsstörungen und keine Gefäßverengung. Das Nitrat (1906) soll die Kombination mit Silbernitratlösungen ermöglichen. Anwendung in 2–4% iger Lösung. *Zernik.*

**Amalgame** s. Quecksilber.

**Amaranth** (*Cassella, M. F. B., & Meer*), 1878, saurer Azolartbolf aus Naphthionsäure und  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R nach D. R. P. 529 (*Fiedländer* 1, 377). Lebhafte, billiges Fuchsinrot auf Wolle und Seide. Im Wolldruck mit Hydrosulfit NF ätzbar. *Ristenpart.*



**Amaxmetall** ist eine Bleibzinn-Legierung, enthält 51,38% Kupfer, 10,98% Zinn, 7,37% Blei und wird als Lagermetall benutzt. *Oberhofen.*

**Ambroid** ist gepreßter Bernstein. Nach dem sog. Ambroid-Verfahren werden aus kleinen Bernsteinstückchen große Bernsteinplatten durch hydraulischen Druck hergestellt (*Kunstst.* 3, 120 [1913]). *E. Dörmann.*

**Ambroin** ist ein säurefestes Isoliermaterial, das durch Vermischen von gemahlenem Kopalharz mit Asbest oder Glimmer und darauffolgendes Pressen bei mäßiger Temperatur hergestellt wird. Die Masse ist säurebeständig und verträgt Temperaturen bis ca. 300°. *F. Ullmann.*

**Ameisensäure**  $\text{HCO}_2\text{H}$ , findet sich im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Sie ist eine der am längsten bekannten organischen Säuren; denn schon im 17. Jahrhundert fand man, daß in den roten Ameisen, *Formica rufa*, eine Säure enthalten ist, welchem Vorkommen die Säure auch ihren Namen, *Acidum formicarum*, *Formylsäure*, zu verdanken hat. Freie Ameisensäure findet sich ferner in den Muskeln, in der Milz und verschiedenen tierischen Sekreten, ferner in dem Saft der Brennnesseln, in manchen Früchten und in den Fichtennadeln.

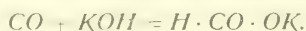
Bezüglich ihrer Herstellung hat DÖBEREINER bereits in den Vierzigerjahren des vorigen Jahrhunderts vorgeschlagen, die Ameisensäure durch Oxydation von Stärke, Zucker usw. mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder aus Holzgas nach Art der Salzsäurefabrikation herzustellen. Dieses letztere Verfahren fand aber keine technische Bedeutung, weil man keinen reinen Methylalkohol herzustellen verstand und andererseits vollständig übersehen hatte, daß die Bildung der Ameisensäure nicht wie die analoge Essigbildung durch Bakterien unterstützt werden kann (*JODIN, C. r. 61, 312 [1865], M. 5, 1866–69*).

Dr. GERHARDT hat ferner in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, 262, darauf hingewiesen, daß Oxalsäure, die mit indifferenten Substanzen, wie Sand, gemischt ist, bei der Destillation in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. Im Jahre 1863 hat dann GERHARDT Glycerin an Stelle des Sandes benutzt. LORIN hat dieses Verfahren genau durchgearbeitet, und es gelang ihm, auf diese Weise Ameisensäure von 50–75% herzustellen. Der chemische Vorgang hierbei ist der folgende: Die Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser, wobei die Ameisensäure sich mit dem Glycerin in Ameisensäureglycerid umsetzt:



Tritt man aufs neue krystallisierte Oxalsäure ein, so wird durch das Krystallisieren der Ester versetzt, die Ameisensäure destilliert über und das Glycerin wird regeneriert. Obgleich nun dieses Verfahren sehr gute Ausbeuten liefert und keine komplizierte Apparatur benötigt, so erwies es sich doch zu teuer, um Ameisensäure technisch herzustellen, da zur Gewinnung von 100 kg 100%iger Ameisensäure fast 300 kg technische Oxalsäure benötigt werden, die bereits 180 M. kosten. Erst als die Technik scheinbar einen Umweg einschlug, von der direkten Gewinnung der freien Ameisensäure Abstand nahm und erst Formiate darstellte, um aus diesen dann die freie Säure zu gewinnen, gelang es, die Ameisensäure zu billigen Preisen der Industrie zur Verfügung zu stellen. Da ferner die Alkali-formiate sich beim Erhitzen leicht in Oxalate verwandeln, so wird heute die Oxalsäure aus den Formiaten hergestellt, also gerade der umgekehrte Weg wie früher angewandt.

Die technische Darstellung der Formiate fußt auf einer im Jahre 1855 von BERTHELOT (*A. ch.* 3, 61, 463) aufgefundenen Reaktion, wonach Kohlenoxyd mit Ätzalkalien unter Bildung von ameisen-sauren Salzen in Reaktion tritt:



Die Umsetzung verlief aber bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam und benötigte selbst bei 100° mehrtägiges Erhitzen. Im Jahre 1880 haben dann V. MERZ und J. TIBIRIÇA die Versuche von BERTHELOT wieder aufgenommen (*B.* 13, 23) und an Stelle von Ätzalkali Natronkalk mit feuchtem Kohlenoxyd zur Umsetzung benutzt. Das im Natronkalk vorhandene Natron konnte zu 80% in Formiat umgewandelt werden, jedoch verlief die Umsetzung, die zwischen 170–200° durchgeführt wurde, auch hier noch relativ langsam, und ein Teil des Kohlenoxyds entwich unabsorbiert. Erst im Jahre 1894 gelang es M. GOLDSCHMIDT in Köpenick b. Berlin (*D. R. P.* 86419, erloschen November 1909), die BERTHELOTSche Reaktion derart zu verbessern, daß sie für die technische Herstellung der Formiate brauchbar wurde. Diese Verbesserung bestand darin, daß er das Kohlenoxyd nicht bei gewöhnlichem Drucke, sondern unter einem Überdruck auf Ätzalkalien oder alkalische Erden einwirken ließ. Durch diese Arbeitsmethode setzte GOLDSCHMIDT die von MERZ und TIBIRIÇA festgestellte Reaktionstemperatur um 50–70° herab und erzielte fast theoretische Ausbeuten. GOLDSCHMIDT erkannte ferner, daß das Alkali in möglichst feiner Verteilung vorliegen muß, und ersetzte den Natronkalk durch eine leicht herstellbare Mischung von fein gepulvertem Ätznatron mit Kalk oder Kohle. Bei der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes zeigte es sich, daß man die von GOLDSCHMIDT vorgeschlagenen Zuschläge überhaupt weglassen kann, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ätznatron unter kräftigem Rühren vorgenommen wird. Zur Ausbeutung des GOLDSCHMIDTschen Verfahrens wurde die NITRITFABRIK A.-G. KÖPENICK gegründet, in der Salpeter mittels Natriumformiat in Natriumnitrit verwandelt werden sollte. Erst als es sich zeigte, daß die Gewinnung von Nitriten nach dieser Methode unrentabel ist, wandte man sich dem Studium der Gewinnung der freien Ameisensäure zu.

Eine wesentliche Verbesserung des GOLDSCHMIDTschen Verfahrens ist im *D. R. P.* 179515 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE BITTERFELD beschrieben. Hiernach ist die Herstellung von Formiaten aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzalkali ohne Beimischung von Verteilungsstoffen in groben Stücken zur Verwendung gelangt und während der Einwirkung durch ein Rührwerk bewegt wird (vgl. Technische Herstellung). Dieses Verfahren vermeidet also die Verdünnungsmittel des *D. R. P.* 86419 und ist deshalb

diesem überlegen. Nach dem Verfahren des *D. R. P.* 20224 von A. HARTZ verfährt man darauf, daß man die festen Alkalien allmählich zu dem im Überschuß vorhandenen und unter erhöhtem Drucke stehenden Kohlenoxyd hinzugibt.

Eine bemerkenswerte Abänderung endlich ist im *D. R. P.* 212844 von M. L. B. beschrieben. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Gemisch von calcinertem Alkalicarbonat und trockenem Kalkhydrat Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur unter Druck streamen läßt. Bei dem genannten Verfahren dieses Verfahrens mit dem *D. R. P.* 130515 ergibt sich folgendes: Es werden mit doppelt so großen Mengen trockener Stoffe, erfordert daher die doppelte Kraft zur Bewegung und doppelte Wärmemenge zum Anwärmen dieser Masse. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens dürfte aber darin liegen, daß die Reaktion bedeutend träger, jedenfalls nur unter steter Wärmezufuhr verläuft, während bei dem Bitterfelder Verfahren nur im Anfang geringe Wärmezufuhr nötig ist, da dieser Proceß ein exothermischer ist. Ferner ist das nach dem Höchster Verfahren hergestellte Natriumformiat durch das gebildete Calciumcarbonat und das im Überschuß vorhandene Calciumhydroxyd stark verunreinigt und bedarf zur weiteren Verfeinerung einer teuren Reinigung. Ob diese Nachteile durch Verwendung der im Vergleich zum Ammonium formiatend billigeren Salze aufgewogen werden, scheint sehr fraglich zu sein. Das Verfahren wird auch nicht technisch ausgeführt.

Im Gegensatz zu den soeben geschilderten Verfahren benutzt das *D. M. P.* 20417 von R. KOEPP & Co. in Östlich (Rheingau) Alkalilösungen zur Herstellung von Formiaten. Dieses Verfahren<sup>1</sup> greift auf die bereits erwähnte Arbeit von REUTEMANN zurück, ist aber dadurch gekennzeichnet, daß man sehr verdünnte Ammoniumlösung innig mit Kohlenoxyd mischt und die Umsetzung bei Temperaturen vornimmt, die über dem Siedepunkte der betreffenden Lösung liegen. Das Verfahren gestattet, in kontinuierlichem Strom eine Formiatlauge zu erhalten, aus welcher nach entsprechender Konzentration das Formiat auskristalliert. Zur Ausführung pumpt man Natronlauge von 20° B $\epsilon$  bei 150–170° kontinuierlich durch einen mit guter Verteilungsvorrichtung versehenen Absorptionsraum, von dem ein in entgegengesetzter Richtung geführter Strom komprimierten Kohlenoxydgases in innigen Kontakt gebracht wird. Auf der einen Seite wird fortwährend die Formiatlauge entnommen, während auf der andern der Stickstoff des Generatorgases abläßt. Da der abgeblausene Stickstoff bei ca 170° mit Wasserdampf gesättigt ist, dient aber aus der Lauge stammt, so muß immer für Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt werden, da andernfalls sehr bald die Austrocknung der Absorber eintreten würde. Zweckmäßig vermischt man dies nach dem *D. R. P.* 202216 dadurch, daß man die Absorptionsräume in die Dampfleitung verbleibt komprimiertes Generatorgas, gemischt mit Kesseldampf von der in den Absorbern herrschenden Spannung, wird durch das System gepreßt, aus dessen Ende dann ein Gemisch von Dampf und Stickstoff unter hohem Druck entweicht. Dieses Gemisch treibt eine Arbeitsmaschine, welche die Gaspumpen u. s. w. betreibt. Man nutzt also sowohl die Energie des Dampfes, als auch diejenige des komprimierten Stickstoffes in vollkommenster Weise aus.

Wie aus den Arbeiten von HABER und WEBER hervorgeht (Sitzung der Kaiserlicher Chemischen Gesellschaft vom 27. Juni 1905), ist die Reaktion von der Lösungs- und Hydrationsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds abhängig:

<sup>1</sup> Vgl. H. O. HARTZ, Chemische Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure (Hilbergs) 1904.

Durch Verwendung so stark verdünnter Natronlauge erspart man zwar das Ätzen des Ätznatron, aber man erhält dafür nicht festes Natriumformiat, sondern eine verdünnte Lösung, die erst wieder eingedampft werden muß.

Das Verfahren wird von der Patentinhaberin technisch ausgeführt und als eine sehr wichtige Neuerung auf dem Gebiete der Formiatdarstellung bezeichnet.

### Technische Darstellungsmethode.

Gegenwärtig, Anfang 1913, sind 17 Formiatfabriken in vollem Betrieb, welche ca. 80–100 t Formiat täglich erzeugen. Hiervon entfallen 6 auf Deutschland, 2 auf die Schweiz, 3 auf Rußland, 2 auf Frankreich und je eine auf Holland, England, Österreich und die Vereinigten Staaten von Nordamerika. Von all diesen Fabriken dürfte höchstens eine mit Ätznatronlauge arbeiten, während alle anderen festes Ätznatron benutzen. Die meisten gehen von Ätznatron in Pulverform und nur wenige von Natron in Stücken aus. Alle Fabriken benutzen aber Kohlenoxyd, das durchweg in Generatoren hergestellt wird. Für die Gewinnung eines brauchbaren Natriumformiates ist die Herstellung eines guten Generatorgases außerordentlich wichtig, und es soll deshalb in erster Linie seine technische Herstellung geschildert werden.

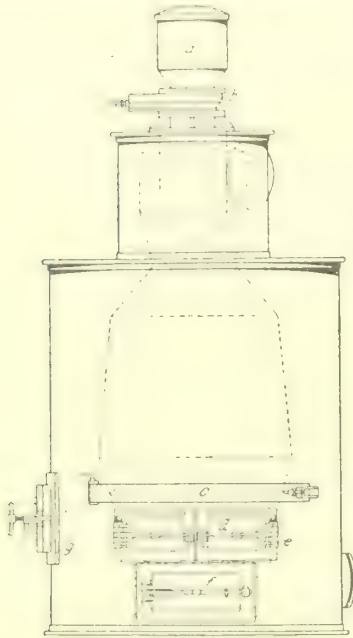


Abb. 119.

*a* Aufschüttgehäuse; *b* Abschlußschieber; *c* Spalt für falschen Rost; *d* Schlackentüren; *e* Rostoberkante; *f* Aschentür; *g* Einsteigöffnung.

### Herstellung des Generatorgases.

In besonders konstruierten Generatoren wird Anthrazit oder Koks unter Zuführung der nötigen Luft verbrannt. Das so gewonnene Generatorgas soll ca. 30%  $\text{CO}$  und ca. 70%  $\text{N}$ , maximum 1%  $\text{CO}_2$  und nur Spuren Schwefel und Schwefelverbindungen enthalten.

1 kg Hüttenkoks gibt 5 cbm Generatorgas. Der Generator verbrennt pro Stunde 70 kg Koks und liefert aus diesen 350 cbm Generatorgas, die ungefähr 500 kg wiegen und ca. 130 kg  $\text{CO}$  und ca. 370 kg  $\text{N}$  enthalten. Für die Güte des Generatorgases ist die Auswahl des Koks, seine Korngröße, sein Schwefel- und Aschengehalt von größter Bedeutung, ebenso ein genau konstruierter, leicht abschlackbarer, regulierbarer Generator (Abb. 119.).

Wertvoll ist auch das Vorwärmen der durch Turbinenventilatoren zugeführten nötigen Verbrennungsluft; man erreicht dies in besonderen, von dem heißen Generatorgas umspülten Vorwärmern oder in einem um den Generator angebrachten Luftmantel, wodurch gleichzeitig eine Abkühlung des Generators eintritt.

Das abziehende Generatorgas reißt eine Menge Staub mit sich; um diesen zu beseitigen, schaltet man daher zunächst 1–2 mit Wasser berieselte Koksskrubber *E* ein, wobei gleichzeitig eine kräftige Abkühlung und damit verbundene starke Teer-ausscheidung stattfindet. Die letzten Spuren Teer werden durch Stoßreiniger (*G*) entfernt. Das Entschwefeln des Gases geschieht entweder in den zur Entschwefelung von Steinkohlengas eingeführten Trockenreinigern oder auf nassem Wege in

Skrubbern, welche mit Kalkmilch, Natronlauge oder Kalilauge besetzt werden und gleichzeitig  $\text{CO}_2$  zurückhalten (Abb. 120 und 121).

Der trockene Reaktor (H) wird ferner mit 4 übereinander angebrachten perforierten Zerschneidern aus 2 mm dicken glatten Eisenblechen (s. II. Absatz) ausstatten, die von 15–100 mm Dicke ausblechen wird. Die Perforationen muß locker und nicht zu dicht angebracht sein, damit das Gas ungehindert durchfließen kann. Die im Generator erzeugte Masse soll sich während des Durchflusses durch die Zerschneider und die Perforationen nicht zu stark verdichten, sondern leicht fließen. Die im Generator erzeugte Masse soll sich während des Durchflusses durch die Zerschneider und die Perforationen nicht zu stark verdichten, sondern leicht fließen. Die im Generator erzeugte Masse soll sich während des Durchflusses durch die Zerschneider und die Perforationen nicht zu stark verdichten, sondern leicht fließen.

Es ist auch versucht worden, dieses Generatorgas in denselben Schmelzöfen durch einen geschmolzenen Kalk zu entschwefeln, doch ist diese Reinigung unzuverlässig, weil bei Mangel an Kalk die Kohlenstoffdioxid- und Calciumsulfid unter Entbindung von Schwefelwasserstoff gasförmig und dadurch im Reaktor flüchtig wird.  $\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$

Als Schwefelreiniger: Hierzu sind Skrubber (k) mit Kalkmilch, Natron- oder Kalilauge besetzt zu werden. Das billigste Mittel ist natürlich die Kalkmilch; aber nicht überall kann man große Mengen Kalkmilch, welche nach einmaligem Gebrauch beseitigt werden muß, in die Schmelzen oder Flüsse abgelassen werden, während die Natron- oder Kalilauge auf Calcium u. dgl. verarbeitet werden kann.

Mitunter werden Kalkmilch- und Natronlaugeskrubber (M) benutzt. Auch BIRKHAMWASCHER, rotierende, mit Bürsten ausgerüstete Waschapparate, eignen sich gut zum Entschwefeln des Gases, nur muß hierbei Natron- oder Kalilauge verwendet werden, weil bei Benutzung von Kalkmilch der

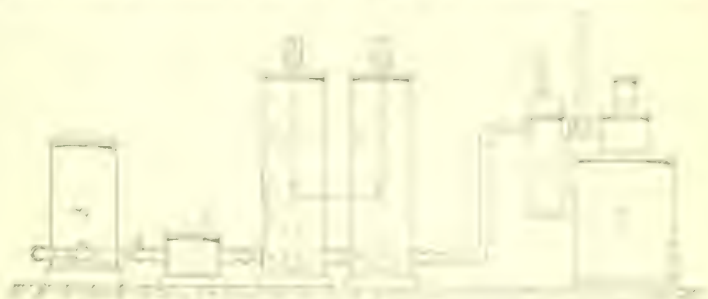


Abb. 120.  
B Generator; C Luftvorwärmer; E, E<sub>2</sub> Wasserwäscher; G Stoßreiniger; H<sub>1</sub> Trockenreiniger

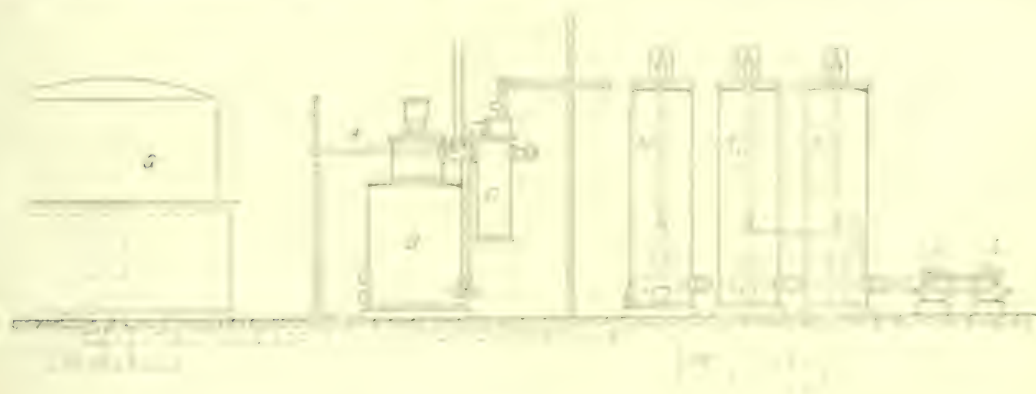


Abb. 121.

A Arbeitsbühne; B Generator; C Luftvorwärmer; J Gebläse; K Kalkwäscher; L u. N Tauchtopf; M Natronlaugewäscher.

Durchsickern durch den von der im Gase enthaltenen Kohlensäure gebildeten kohlensauren Kalk, welcher sehr schnell verschmutzt und außer Wirksamkeit gesetzt wird.

Kohlensäure muß im Generator auf eine 4–5%ige Masse im Gas zur Entfernung der Kohlensäure noch mehrere Skrubber notwendig, welche mit Kalkmilch oder Atzlauge besetzt werden; unter diesen auch die Schwefelverbindungen auf einen Wert, der nicht höher als 0,1% Natronlauge enthalten dürfen, so kann man die Schwefelverbindungen durch die Natronlauge entfernen. Nach dem Waschen des Gases, so kann man die Schwefelverbindungen durch die Natronlauge entfernen. Nach dem Waschen des Gases, so kann man die Schwefelverbindungen durch die Natronlauge entfernen.

Die Hauptsache dabei ist, wie bereits erwähnt, daß das Generatorgas von den Schwefelverbindungen vollständig und von Kohlensäure bis auf maximal 0,1% be-

Bei der Reinigung des Gases durch die Reinigungsapparate muß das Gas zur Überwindung des gewöhnlichen Widerstandes mittels eines Exhaustors befördert werden; man verwendet zu diesem Zwecke entweder nasse Ventilatoren mit Wassereinspritzung oder Jägerkapselgebläse (J) mit automatischer Umschaltung. Das gereinigte Generatorgas wird in einem Gasbehälter gesammelt und dann durch einen Gaskompressor auf 8–10 *Atm.* komprimiert.

Da das Kohlenoxydgas und ebenso das für die Formiatfabrikation hier erzeugte Generatorgas ungemein giftig, brennbar und explosionsfähig ist, so muß dieser Betrieb mit äußerster Sorgfalt behandelt werden, vor allem darf das Einfüllen des Koks, das Ausschlacken, das An- und Abstellen des Ventilators, das Ein- oder Ausschalten des Exhaustors nur von genau angelernten Leuten ausgeübt werden. Der Generatorraum muß reichlich mit Ventilation, mit großen Türen und verstellbaren Fenstern versehen sein, damit stets Lüftung möglich ist. Vor allem müssen Sauerstoffbomben und Sauerstoffinhalatoren zur Hand sein. Da von der Güte des Generatorgases das Gelingen der Formiatfabrikation abhängig ist, so müssen von dem Gase oft Analysen gemacht, vor allem der  $\text{CO}_2$ - und der Schwefelgehalt bestimmt werden, u. zw. sowohl direkt am Generator, d. h. vor der Reinigung, als auch besonders am Ende der Reinigungsapparatur am Gasbehälter.

Die meisten Formiatfabriken haben sich auf eine Tagesproduktion von 3000 *kg* Formiat eingerichtet; dazu sind erforderlich, nach der Theorie, ungefähr 2000 *kg* Ätznatron, 96–97 % ig, und 800 *kg* Hüttenkoks, entsprechend 1330 *kg* Kohlenoxyd rein = 4000 *cbm* Generatorgas. In der Praxis wird aber bedeutend mehr an Kohlenoxydgas, also an Koks verbraucht. Verluste an Gas treten auf zunächst beim Anblasen, Beschicken, Umschalten, Ausschlacken der Generatoren, vor allem aber dadurch, daß ein bestimmtes Quantum Gas bei der Formiatfabrikation aus dem Autoklaven entweichen muß (s. S. 349).

Das Anblasen des frisch beschickten Generators dauert 3–4 Stunden, d. h. erst nach dieser Zeit gibt es brauchbares Gas. Alle 8 Stunden ist der Generator gründlich von Schlacken zu befreien; während des Ausschlackens wird ein Reservegenerator in Betrieb gesetzt, welcher immer in schwachem Brand gehalten werden muß, um bei eintretendem Bedarf innerhalb kürzester Zeit gutes Gas liefern zu können.

Wie bereits erwähnt, wird der Generator so eingerichtet, daß er pro Stunde 70 *kg* Koks verbrennt zu ca. 350 *cbm* Generatorgas. Die Formiatreaktion darf, was später erläutert werden wird, aus verschiedenen Gründen nicht unterbrochen werden, deshalb muß auch das Generatorgas ohne Unterbrechung zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde ist es nötig, obgleich ein Generator stündlich 350 *cbm*, täglich also 8440 *cbm* Generatorgas zu liefern vermag, 2, besser 3 Generatoren aufzubauen; 2 davon müssen stets im Gebrauch sein, damit beim Ausschlacken keine Unterbrechung der Gaslieferung eintritt.

Die Formiatreaktion verläuft am günstigsten unter einem Druck von 6–8 *Atm.*, deshalb muß das Generatorgas auf 8 *Atm.* komprimiert werden. Es kann nur ein äußerst dauerhaft und rationell konstruierter Kompressor in Frage kommen; als zuverlässig und leistungsfähig haben sich die CO-Kompressoren von G. A. SCHÜTZ, Wurzen i. Sa., bewährt.

Die erste Bedingung, welche an den CO-Kompressor gestellt werden muß, ist die, daß beim Nachlassen der Stopfbüchsendichtungen und bei Reparaturen kein Gas in den Arbeitsraum gelangen kann; die Kolbenstangen werden mit einer Spezialstopfbüchsenpackung abgedichtet, die Sicherheitsventile besitzen geschlossenen,

ins Freie führenden Ablauf. Die Leertank, das Leistungsregulierung wirkt in der Weise, daß durch ein Absperrventil die Druckleitung vom dem Windkanal geschlossen wird und durch weitere Ventile die einzelnen Druckleitungen mit der Saugleitung verbunden werden. Ein Sicherheitsventil verhindert bei versehentlich geschlossenem Absperrventil der Druckleitung eine unzulässige Drucksteigerung im Kompressor. Vor allem ist darauf zu achten, daß weder Sand noch Wasser mit dem aus dem Gasbehälter angesaugten Gase in den Kompressor gelangen kann; man erreicht dies durch ein dem Kompressor vorgeschaltetes, mit Holzwolle gefülltes Filter.

### Die Formiatautoklaven.

Wie einerseits von der guten Qualität des Glycerinorgans, hängt andererseits von der richtigen Beschaffenheit des Formiatautoklaven, vor allem von seinem Rührwerk, das Gelingen der Formiatbildung an. Diese Autoklaven von 2000–2100 mm

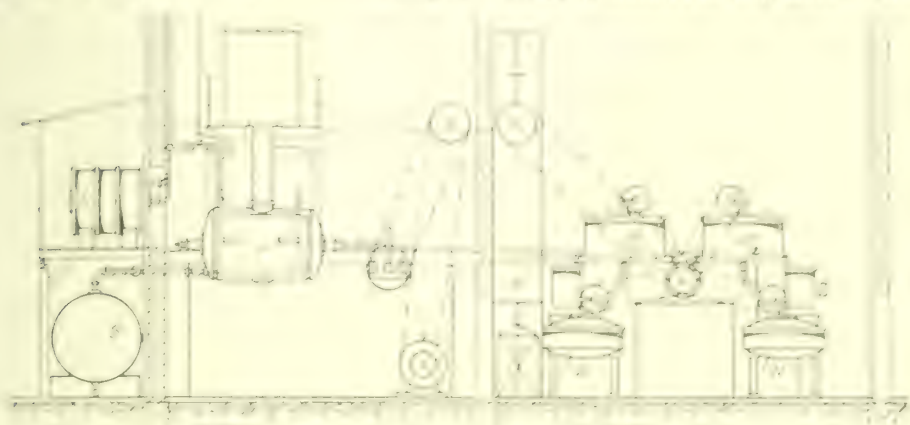


Abb. 122.

$H_1$  u.  $H_2$  Mischer;  $S$  Sammelgefäß für komprimiertes Gas;  $T$  Autoklaven;  $U$  Gasuhr;  $V$  Aufzug;  $W$  Zersetzer;  $Z$  Staubfänger.

Länge und 1300–1400 mm Durchmesser werden aus Schmiedeeisen, 15–20 mm dick, gebaut für einen Betriebsdruck von 8–10 *Atm.*, der schmiedeeiserne Dampfmantel für 3–4 *Atm.* (Abb. 122.)

Aus Chargen von 1000 kg Ätznatron entstehen 1500–1600 kg technisches Formiat, es kommen also große Mengen in Frage, dazu wird die Masse mit konstantem  $CO_2$  Einwirkung noch weicher, danach äußerst zäh, zur Klumpenbildung neigend, es besteht daher die Gefahr, daß die Innenwandung sich mit einer starken, steinharten Kruste überzieht, welche jedes Erhitzen oder Kühlen von außen unmöglich macht, oder es bilden sich große, feste Klumpen, welche das normale Führen zerschlagen. Daher muß das Rührwerk so beschaffen sein, daß es die Wandung blank erhält und jede Klumpenbildung von Anfang an unmöglich macht.

Die Formiatautoklaven von GAUL & HOFFMANN, Inhaber H. ROLLINGER & M. RICHTER Maschinenfabrik in Frankfurt a. O., haben sich seit vielen Jahren in mehreren Formiatfabriken des In- und Auslandes trefflich bewährt.

### Das Mahlen des Ätznatrons.

Das zu verarbeitende Ätznatron soll mindestens 90% (Reine 97–99%  $NaOH$ ) enthalten und muß feinst gemahlen sein. Von einigen Sudafabriken wird das Ätznatron in Pulverform geliefert; da dieses bei längerem Lagern leicht fest wird, ist es lohnender, das Zerkleinern und Mahlen des in Blöcken von fast 300 kg angelieferten Ätznatrons kurz vor Verbrauch selbst vorzunehmen, abgesehen dies keine angenehme Beschäftigung ist. Das Zerkleinern und Mahlen muß natürlich außerhalb des Formiatraumes, in einem mit guter Lüftung und Ventilation versehenen Raume ausgeführt werden.

Das Zerkleinern der harten Blöcke von ca. 800 mm Länge und 500 mm Durchmesser kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. In den meisten Fällen werden die Trommeln direkt mit schweren Hämmern so lange bearbeitet, bis der Inhalt in faustgroße Stücke zerfällt. Schutzbrille und Respirator sind für diese Arbeit nötig, desgleichen Gummihandschuh, Gummärmel und Umwickeln der Füße und Unterschenkel mit Gummibinden oder Sackleinwand. Oder man entfernt die Blechhülle und schneidet die Ätznatronzylinder mit geeigneter Säge in dünne Scheiben, welche sich dann leicht zerschlagen lassen.

Am ungefährlichsten und bequemsten wird das Ätznatron auf folgende Weise in Stückform erhalten: Man entfernt die Blechumhüllung, bringt den Inhalt von 4–5 Trommeln auf einmal in einem Schmelzkessel zum Schmelzen und gießt das Schmelzgut in dünnen Schichten in flache gußeiserne Schalen, in denen es sehr schnell erstarrt und beim Darauerschlagen leicht in kleinere Stücke zerspringt, welche dann in einer Kreuzschlagmühle feinst gemahlen werden. Die handgroßen Stücke werden in den Kettenelevator eingeschaufelt, welcher das Mahlgut in die Mühle befördert. Das gemahlene Produkt fällt in die untere Transportschnecke, die es in die Abfüllfässer schafft. Über der Schnecke ist ein Filter angebracht, welches das entwickelte, sehr lästige, staubförmige, vom Exhaustor weggesaugte Ätznatron aufnimmt. Die ganze Anlage ist staubdicht abzuschließen.

Zur täglichen Darstellung von 3000 kg Formiat aus ungefähr 2000 kg Ätznatron sind drei Formiatautoklaven, ein vierter zur Reserve nötig; jeder Autoklav wird beschickt mit 1000 kg Ätznatronpulver und liefert in 30 Stunden 1500–1600 kg Formiat; mit dem Einfüllen und Entleeren sind 36 Stunden Operationsdauer zu rechnen. Das Einfüllen des stark ätzenden, leicht stäubenden Ätznatronpulvers in den Formiatautoklaven hat sehr vorsichtig, vor allem staubsicher zu erfolgen. Die fahrbaren, mit Bodenschieber versehenen Transportbehälter werden in die auf den Autoklaven staubdicht angebrachten Füllrumpfe oder mit Transportschnecke ausgerüstete geschlossene Fülltrichter entleert, welche das Ätznatron dem Autoklaven zuführen. Nach dem Einfüllen des Ätznatrons wird der Formiatautoklav geschlossen (Dichtungsflächen vorher gut sauber machen), das Rührwerk langsam in Bewegung gesetzt und der Dampfmantel auf 120–130° geheizt. Danach kann die Zuleitung von Generatorgas beginnen, immer 8 Atm. Druck einhaltend. Im Anfange verläuft die Absorption des Kohlenoxyds und damit die Reaktion sehr energisch; dem im Generatorgas bis zu 70% vorhandenen Stickstoff muß Gelegenheit zum Entweichen gegeben werden durch Öffnen eines Regulierhahns. Es ist zu beachten, daß nicht zu viel CO mit entweicht, obwohl es natürlich unmöglich und auch nicht vorteilhaft ist, nur ein CO-freies Gas abziehen zu lassen.

Durch den energischen Verlauf der Reaktion wird die Temperatur in der Reaktionsmasse in kurzer Zeit so weit gesteigert, daß die Dampfheizung bereits nach fast 2 Stunden abgestellt und dafür die Kühlung angestellt werden muß. Der Autoklaveninhalt bildet zunächst eine klebrigweiche Masse, bestehend aus einer Mischung von Formiat und Ätznatron, mitunter schmilzt dieselbe sogar. Es ist gewissenhaft darauf zu achten, daß von diesem Zeitpunkt an der Betrieb keine Unterbrechung mehr erleidet, vor allem, daß das Rührwerk bis nach vollendeter Kohlenoxydreaktion nicht wieder zum Stillstand kommen darf. Tritt aus irgend einem Grunde ein Stillstand des Rührwerkes ein, so ist die Operation meistens verloren, weil in kürzester Zeit das Produkt zu einer steinharten Masse erstarrt, welche nicht wieder locker gemacht und fertig verarbeitet, sondern nur durch schwieriges, zeitraubendes Herausmeißeln oder Herauslösen mit Wasser aus dem Apparate entfernt werden kann. War das Generatorgas nicht genügend von Schwefel und Schwefelverbindungen befreit, so entstehen stark nach Mercaptan riechende, rotgefärbte Verbindungen, welche das Formiat zur Weiterverarbeitung untauglich machen.

ja bei stärkerem Schwefelgehalt hört innerhalb die Formiatbildung vollständig auf; die Schwefelverbindungen wirken als Formiatgift. Während der Schwefel also die Formiatbildung stark nachteilig beeinflusst, wird dem Wasser eine rückwärtsbeschleunigende Wirkung zugeschrieben, ob mit Recht, bleibe dahingestellt. Bei Verarbeitung von Atznatron in Stücken ist prinzipienweises Zugabe von Wasser ebenfalls nötig, um die noch nicht in Formiat umgewandelten, aber vom Formiat umhüllten Atznatronstücke durch die explosionsartig verlaufende Dampfbildung beim Zugabe des Wassers in den heißen Autoklaven freizulegen und dem Kohlenoxyd zugänglich zu machen. Bei Verarbeitung von Atznatron in Pulverform ist ein Zugabe von Wasser unnötig; es beeinflusst vielleicht sogar die Reaktion schädlich.

Zu Beginn der Einwirkung des Generatorgases auf Atznatron findet eine heftigere, schnellere Absorption des Kohlenoxyds statt als am Ende der Reaktion; deshalb geht am Ende der Operation verhältnismäßig viel Kohlenoxyd mit dem Stickstoff ins Freie, gleichwohl ist aber dies abziehende Gas nicht für weitere Formiatbildung zu verwenden. Mit Vorteil benutzt man es nach dem Verfahren von A. HEMPEL zur Überführung von Formiat in Oxalat (D. R. P. 257044). Macht sich das Ende der Formiatbildung durch starkes Sinken der Temperatur selbst beim Anstellen des Dampfes im Dampfzangenmantel bemerkbar, so stellt man die Dampfabfuhr ab, läßt noch einige Zeit unter Kühlen das Ruhrwerk in Bewegung und entläßt den Inhalt des Autoklaven, nachdem man die letzten Spuren Kohlenoxyd durch Absaugen sicher entfernt hat, in geschlossene Transportwagen oder Fässer. Bei gut verlaufener Operation stellt das technische Formiat ein weißgelbes bis weißes, die Schleimflüsse reizendes Pulver dar, welches neben 90–92% Natriumformiat 1–2% Wasser, 0,1–0,7% freies Atznatron und 2–7% Soda enthält; letztere stammt zum größten Teile aus dem Atznatron, zum geringsten Teile ist sie infolge nicht genügender Reinigung des Generatorgases von Kohlenäure entstanden. Ein rationell geleiteter Formiatbetrieb muß mindestens eine Ausbeute von 95% ergeben (Abb. 5).

Analyse: Vor der Weiterverarbeitung des Formiats auf Ameisensäure ist der Gehalt an freiem Alkali im Formiat festzustellen, auch ist es ratsam, vor allem für Ungeübtere, sich von dem Gange der Kohlenoxydeinwirkung bei der Formiatdarstellung und besonders von dem Ende der Reaktion durch häufigeres Analysieren des Reaktionsproduktes Klarheit zu verschaffen.

a) Zunächst ist der Gehalt an freiem und an Ameisensäure gebundenem Alkali festzustellen; zu diesem Zwecke löst man 2 g Formiat in Wasser zu 1 l auf und titriert von dieser kalten Lösung je 10 ccm mit  $\frac{n}{2}$   $H_2SO_4$  bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator so lange, bis die Rötung verschwindet; dies geschieht, sobald alles freie Alkali in  $Na_2SO_4$  übergeführt worden ist. Aus dem Verbrauch der ccm  $\frac{n}{2}$   $H_2SO_4$  läßt sich das als Hydroxyd und Carbonat vorhandene Alkali berechnen.

b) Um den Gehalt des freien Alkalis an  $NaOH$  festzustellen, muß in einer anderen Probe die Soda zunächst durch Zusatz von Chlorbarium entfernt und dann das  $NaOH$  bei Gegenwart von Phenolphthalein mit  $\frac{n}{2}$   $H_2SO_4$  titriert werden.

Aus der Differenz von a und b ist der Gehalt an freiem  $NaOH$  und  $Na_2CO_3$  zu berechnen.

c) Zur Bestimmung des gesamten, freien und gebundenen Alkalis kommt in eine abgemessene Probe mit Normalsäure titriert werden; man erhält aber ein genaues Resultat nicht mehr, nachdem unter a und b das freie  $NaOH$  und  $Na_2CO_3$  bestimmt worden ist, weil nach dem Auflösen in Wasser auflöst, mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure in geringem Überschuß zusetzen, damit die entbundene Ameisensäure abdestilliert und diese im Destillate durch Titration mit Normalalkali bei Gegenwart von Phenolphthalein bestimmt.

$$1 \text{ ccm } n\text{-}NaOH = 0,041 \text{ g. Natrium} \\ = 0,034 \text{ g. Formiat.}$$

Der geübte Betriebsleiter hat es nicht nötig, sich von der Fertigstellung des Formiats durch zeitraubende Analyse überzeugen zu müssen; an der Farbe des Pulvers und dem Verhalten des Formiats erkennt er genau, ob die Umsetzung vollendet ist oder nicht.

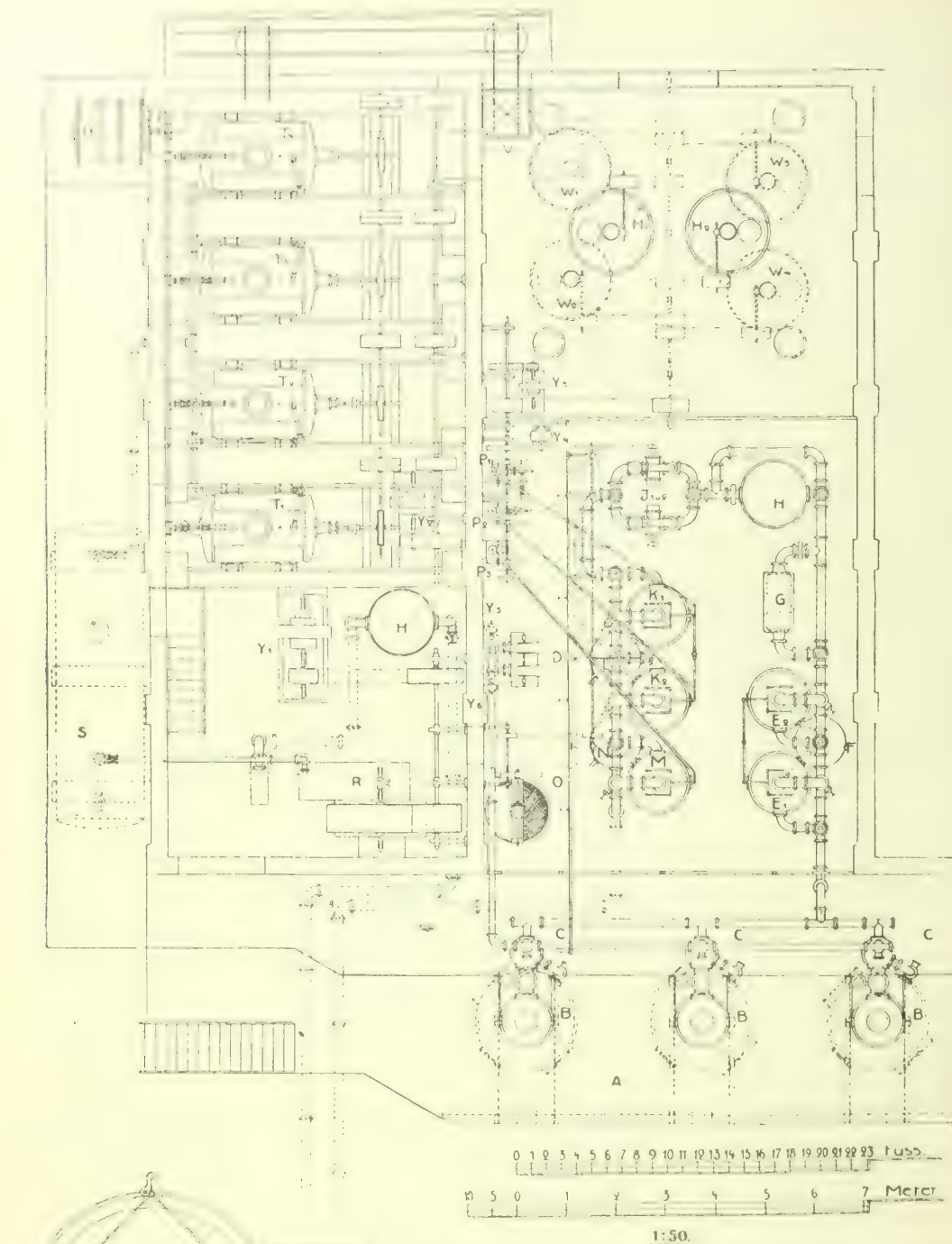


Abb. 123. Ameisensäureanlage nach A. HEMPEL (Leipzig).

*A* Arbeitsbühne; *B* Generatoren; *C* Luftvorwärmer; *D* Anblaseventilatoren; *E*<sub>1-2</sub> Wasserwascher; *F* Tauchtopf; *G* Stoßreiniger; *H* Trockeneimer; *H*<sub>1</sub> u. *H*<sub>2</sub> Mischer; *J* Gebläse; *K*<sub>1</sub> Kalkwascher; *L* Tauchtopf; *M* Natronlaugewascher; *N* Tauchtopf; *O* Kalkmilchbereitungsgefäß; *P*<sub>1-3</sub> Pumpen für den Wascher; *Q* Gasbehälter; *R* Kompressor; *S* Sammelgefäß für komprimiertes Gas; *T*<sub>1-4</sub> Autoklaven; *U* Gasuhr; *V* Aufzug; *W*<sub>1</sub> Zersetzer; *Y*<sub>1</sub> Motore.

Das fertige Formiat muß in gut verschließbaren Behältern aufbewahrt werden, damit es nicht durch Wasseraufnahme in verhärtete Klumpen übergeht, welche bei weiterer Wasseraufnahme zerfließen. Am besten ist es, und so wird es in den meisten Formiatfabriken gemacht, das schärfere Formiat sofort weiter zu verarbeiten.

#### Verwandlung des Formiats in freie Ameisensäure.

Die hochkonzentrierte technische Ameisensäure läßt sich durch Zersetzen der Formiate mit Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure gewinnen. Diese im Prinzip außerordentlich einfache Reaktion wird aber dadurch verwickelt, daß die konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Ameisensäure einwirkt,



und dadurch infolge der Bildung von Kohlenoxyd und Wasser Verluste entstehen. Bei Verwendung von verdünnterer Schwefelsäure fällt dieser Uebelstand zwar weg, aber man erhält dabei nur eine schwache, 60–65%ige Ameisensäure, die für viele Zwecke ungeeignet ist und viel zu hohe Transportkosten bei weiten Entfernungen verursacht.

Der nächstliegende Weg, aus dieser verdünnten Ameisensäure durch Destillation unter Verwendung von Kolonnenapparaten hochprozentige Ameisensäure zu gewinnen, ist aber nicht möglich, weil die Ameisensäure-Wassermischung die Erscheinung eines Dampfdruckminimums zeigt, also eines bei der Destillation zuletzt übergelenden, konstant siedenden Gemisches. Dasselbe besitzt bei der Destillation unter Atmosphärendruck einen Gehalt von ca. 75% Ameisensäure und infolgedessen kann man aus verdünnterer Säure durch fraktionierte Destillation keine hochprozentige Ameisensäure gewinnen. Auch das Verfahren von MADSEN, der die verdünnten Säuren unter Verwendung von Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel konzentrieren will, liefert wegen der teilweisen Zersetzung der Ameisensäure keine befriedigenden Ausbeuten. Das gleiche gilt für die von LOHN vorgeschlagene Methode, der verdünnten Ameisensäure mittels wasserfreier Oxalsäure das Wasser zu entziehen und dadurch zu konzentrieren.

Der erste, der das Problem der Umwandlung von Natriumformiat in hochkonz. Ameisensäure löste, war M. HAMEL, der im *D. R. P.* 169730 derart verfährt, daß er das Formiat zunächst mit konz. Ameisensäure versetzt und dann die nötige Menge konz. Schwefelsäure hinzufügt. So werden z. B. 100 kg trockenes Natriumformiat in 100 kg 90%ige Ameisensäure eingetragen und dann allmählich unter Köhlen ca. 75 kg Schwefelsäure 66°Bé. einlaufen gelassen. Dem Reaktionsgemisch fügt man dann von neuem 100 kg Formiat und 75 kg Schwefelsäure hinzu und wiederholt dies so oft, als es der Füllungsraum des Gefäßes gestattet. Es bedarf also, wie ausdrücklich hervorgehoben werden soll, nur eines einmaligen Zusatzes von Ameisensäure. Bei dieser Umsetzung scheidet sich neutrales Natriumsulfat aus; die gebildete Ameisensäure wird in kupfernen Vakuumbläsen abdestilliert und in Tonapparaten kondensiert. Auf diese Weise erhält man etwa 90%ige Ameisensäure; man kann nach diesem Verfahren eine höherprozentige Säure gewinnen, wenn man zum Lösen des Formiats 99–100%ige Ameisensäure und außerdem Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende Schwefelsäure benutzt.

Während im vorliegenden Verfahren die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure durch Verwendung eines Verdünnungsmittels (Ameisensäure) hintangehalten wird, ist im *D. R. P.* 247490 von A. HEMERL ein Verfahren beschrieben, das ohne

Mitwirkung eines Verdünnungsmittels direkt hochprozentige Ameisensäure in guter Ausbeute liefert. Dieses Verfahren beruht darauf, daß man zu dem vorher am besten im Vakuum entwässerten technischen Formiat konz. Schwefelsäure einfließen läßt und die entbundene Ameisensäure im Vakuum abdestilliert.

Was die Ausführung dieses Verfahrens betrifft, so ist es nicht notwendig, das Natriumformiat in besonderen Apparaten und mit besonderen Unkosten zu trocknen, sondern man trocknet das Formiat direkt bei seiner Herstellung im Formiat-Autoklaven. Nach vollendeter Kohlenoxydreaktion und völliger Umwandlung des Ätznatrons in Formiat läßt man das Reaktionsprodukt unter Rühren erkalten und saugt während dieses Prozesses die letzten Spuren von Feuchtigkeit zusammen mit den letzten Spuren des Kohlenoxydes ab, so daß das Formiat nach erfolgter Abkühlung ohne jede Gefahr für die Gesundheit abgefüllt werden kann. Bei der Umsetzung mit Schwefelsäure ist vor allem zu berücksichtigen, daß eine außerordentlich innige Mischung mit dem Formiat notwendig ist und daß die Reaktion umso rascher und vollständiger verläuft, je inniger die Berührung der beiden Stoffe ermöglicht wird. Zum Eintragen der Schwefelsäure in fein verteilter Form benutzt man Zerstäubungsdüsen, Brausen, Verteilungsspinnen, und zur Herbeiführung innigster Berührung mit dem Formiat dienen Knet-, Rühr- oder Schabewerke.

Da im technischen Formiat geringe Mengen Alkali und Wasser vorhanden sind, die Anlaß zu lokaler Überhitzung geben, so ist für starke äußere Kühlung zu sorgen. Da das Verfahren ohne Verwendung von Verdünnungsmitteln ausgeführt werden kann, so bietet es gegenüber dem Verfahren des *D. R. P.* 169736 gewisse Vorteile in bezug auf Apparatur etc.

Nach diesen beiden Verfahren kann auch 100%ige Ameisensäure gewonnen werden, indem man besonders trockenes Formiat, worin das darin vorhandene Alkali vorher mit Ameisensäure neutralisiert wurde, und wasserfreie Schwefelsäure oder schwach rauchende Säure zur Umsetzung benutzt.

Die *M. L. B.* verfahren im *D. R. P.* 232704 derart, daß sie das Formiat bei niedriger Temperatur in konz. Schwefelsäure eintragen und dann durch Temperaturerhöhung die Umsetzung vollenden, wobei gleichzeitig die Ameisensäure abdestilliert; jedoch wird dieses Verfahren technisch nicht ausgeführt.

An Stelle der Schwefelsäure verwendet das *D. R. P.* 182776 saure Sulfate, vor allem Bisulfat zur Zersetzung; jedoch wird hierdurch kein technischer Fortschritt erzielt, da infolge der größeren Salzmenngen ein Mehraufwand an Kraft und Heizmaterial erforderlich ist. Ohne besonderes technisches Interesse sind die Verfahren der *D. R. P.* 209418, 234580, 239075, 244816, 245168.

Das Haupterfordernis für die Lebensfähigkeit einer Ameisensäurefabrik besteht darin, daß bei der Umsetzung zwischen Formiat und Schwefelsäure die Ameisensäure direkt mindestens 85–90%ig in höchster Ausbeute und Reinheit erhalten wird, so daß sie ohne nochmalige Destillation in den Handel gebracht werden kann. Bei unrationellem Arbeiten wird nur eine 80%ige Säure erhalten, die mitunter Salzsäure, schweflige Säure, Schwefel- und Metallverbindungen enthält und daher erst durch nochmalige Destillation gereinigt werden muß.

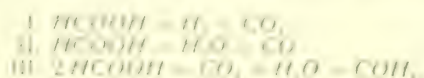
Eigenschaften: Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, schwach rauchende, stechend riechende, stark ätzende, auf der Haut Blasen ziehende Flüssigkeit, welche bei 8,3° schmilzt; *D* 1,2213.

$$\begin{array}{l} Kp_{760} 100,6^{\circ} \\ Kp_{75} 37,6^{\circ} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} Kp_{75} 30,5^{\circ} \\ Kp_{24} 21,8^{\circ} \end{array}$$

Sie löst sich in Alkohol und Äther, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Eine Säure mit 22,69% Wasser entspricht der Formel  $4HCO_2H + 3H_2O$  und siedet bei 107,1°. Der Dampf der Ameisensäure ist brennbar, verkohlt Papier. Die Destillationsanlagen sind also feuersicher mit guter Ventilation und nur mit elektrischer Beleuchtung auszustatten.

Bezüglich ihrer Stärke nimmt sie gegenüber den anderen Fettsäuren eine Sonderstellung ein, indem ihre Dissoziationskonstante viel größer ist als die der anderen Homologen. Sie übertrifft z. B. die der Essigsäure um das Zwölffache. Da die Ameisensäure auch eine Aldehydgruppe enthält, so zeigt sie manche Eigenschaften, die für diese Körperklasse charakteristisch sind. So z. B. ihre für ihre praktische Anwendung sehr wichtige antiseptische Wirkung, ferner manche Kondensationsreaktionen und vor allem die leichte Oxydierbarkeit. Fein verteiltes Rhodium zersetzt sie bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserstoff und Kohlensäure. Bei Temperaturen von 200–300° wird die Säure durch Katalysatoren in verschiedener Weise zerlegt:



Man hat versucht, auf diese Weise Formaldehyd (Gleichung III) herzustellen, doch war die Ausbeute zu gering.

Analyse. a) Die Bestimmung des Ameisensäuregehaltes erfolgt durch einfache Titration einer geringen, abgewogenen Menge mit Normalnatriumlauge bei Gegenwart von Phenolphthaleinlösung:

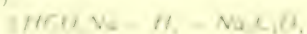


Zu beachten ist, ob die zu untersuchende Ameisensäure etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder schwellige Säure enthält, diese Bestandteile müssen nach bekannter Weise bestimmt und in Abzug gebracht werden;

b) in Gegenwart von Essigsäure oder Buttersäure muß die zu untersuchende Ameisensäure mit Kalilauge neutralisiert und dann 1–1½ Stunden lang auf dem Wasserbade mit Sublimatlösung erwärmt werden. Das ausgefällte Kalomei wird abgesaugt, getrocknet, gewogen und daraus die Ameisensäure bestimmt;

c) Lösungen, welche neben Ameisensäure auch Oxalsäure enthalten, behandelt man in ammoniakalischer Lösung mit Chlorcalcium, es bilden sich dabei die Calciumsalze der beiden Säuren. Das ameisensaure Salz ist leicht löslich, das oxalsäure Salz dagegen unlöslich, es wird getrennt, getrocknet, gewogen, daraus die Oxalsäure berechnet, welche von der in einer andern Probe gefundenen Gesamtsäure in Abzug gebracht wird.

Salze. Die Ameisensäuresalze sind, mit Ausnahme der fast unlöslichen Blei- und Silbersalze, in Wasser leicht löslich. Infolge dieser Eigenschaft wird die Ameisensäure an Stelle der Essigsäure in verschiedenen technischen Betrieben verwendet. Die Alkalisalze sind an der Luft zerflüchtig und gehen beim Erhitzen auf 300–440° in Oxalate über (s. Oxalsäure).



Das Natriumformiat bildet monokline Kristalle, die bei 200° schmelzen, während das rhombisch kristallisierende Kaliumsalz bei 150° schmilzt. In letzterem Zeit sind die Formiate des Aluminiums und Chroms hergestellt worden, die als Beizmittel Verwendung finden sollen (D. R. P. 224074, 228658, 244320 sowie 252039 und 252833).

Verwendung: Seitdem es gelungen ist, eine technisch reine Ameisensäure von 90% und darüber zu billigen Preisen herzustellen, hat sich die Ameisensäure insbesondere in der Textil- und Lederindustrie rasch Eingang verschafft. Die Produktion in Deutschland dürfte ca. 5000 t jährlich betragen. Infolge ihrer antiseptischen Eigenschaften dient sie als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, in der Spiritusindustrie zum Säuren der Hefemaischen, in der Bierbrauerei und Weinkellerei zum Desinfizieren der Fässer. In der Lederindustrie wird sie zum Entkalken aller feichten Lederarten benutzt, da das Calciumformiat in Wasser gut löslich ist. Die mit

Ameisensäure entkalkten Leder zeichnen sich durch Fülle und weichen Griff aus. Die größte Verwendung aber findet die Ameisensäure in der Textilindustrie, worin sie in erster Linie der Essigsäure erfolgreich Konkurrenz macht und auch andere organische Säuren, wie z. B. Oxal- und Milchsäure, ihrer technischen Überlegenheit, und die Wein- oder Citronensäure ihres niedrigen Preises wegen im Konsum zurückgedrängt hat. Ja sogar die billige Schwefelsäure mußte in den Branchen weichen, wo es auf die Erhaltung der Faserfestigkeit, wie z. B. in der Halbwollfärberei, ankommt. Das Hauptverwendungsgebiet liegt in der Wollfärberei, wo sie den hier gebräuchlichen Hilfsbeizen, wie Weinstein, Oxal- oder Milchsäure deswegen überlegen ist, weil sie die Chromsäure langsamer und vollständiger reduziert und das Beizbad völlig erschöpft. Man erzielt hier durch ihre Anwendung bedeutende Ersparnisse an Bichromat, da z. B. unter Verwendung von  $1\frac{1}{2}\%$  Bichromat und  $1\frac{1}{2}\%$  90%iger Ameisensäure kräftigere Färbungen erzielt werden als mit 3% Bichromat und  $2\frac{1}{2}\%$  Weinstein. Auch beim Ausfärben der vorgebeizten Wolle in schwach saurem Bade arbeitet man in allen den Fällen, wo Essigsäure in Frage kommt, besser mit der kräftigeren, das Bad erschöpfenden und gut egalisierenden Ameisensäure. Auch bei Verwendung minder gut egalisierender saurer Wollfarbstoffe erzielt man bessere Erfolge mit Ameisensäure als mit der bis jetzt gebräuchlichen Essigsäure.

In der Halbwollfärberei wird zweckmäßig überall da, wo Woll- und Baumwollgewebe in schwefelsaurem Bade gefärbt werden sollen, Ameisensäure an Stelle von Schwefelsäure verwendet, da erstere die vegetabilische Faser nicht im geringsten angreift. Auch in der Seidenfärberei bedingt die Verwendung der Ameisensäure ein langsames Aufziehen der Farbstoffe. Von den Ameisensäuresalzen ist das Natriumformiat an Stelle von Natriumacetat zum Ätzen von Anilindampfschwarz und das Aluminiumsalz als Beize in der Türkischrotfärberei vorgeschlagen. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Ameisensäure zur Herstellung von Celluloseformiaten (*D. R. P.* 189836 und 189837) dient und daß im *D. R. P.* 199873 von der NITRIFABRIK A.-G. KÖPENICK ein Verfahren angegeben ist zur Herstellung des Ameisensäure-Glycerinesters, der unter dem Namen Diformin als Ersatz für Acetin in den Handel gebracht wird.

Die Herstellungskosten der Ameisensäure sollen in rationellen Betrieben sich auf weniger als 40 M. per 100 kg 85%iger Säure belaufen. Eine Erniedrigung dieses Preises dürfte durch Benutzung billiger Kohlenoxydquellen (Abgase der Calciumcarbidöfen, Angliederung an die Aluminiumnitrid-, resp. Kalkstickstoffindustrie) sich ermöglichen lassen. Der Verkaufspreis der technischen Ameisensäure betrug Ende 1913 ca. 50 M. per 100 kg, mitunter nur 40–42 M.

**Literatur:** Griesheim, Frankfurt a. M., Wertvolle Winke über die Verwendung von Ameisensäure  
A. Hempel.

**Ameisensäureäther**, Ameisensäureäthylester,  $H \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , ist eine leicht flüchtige und entzündliche Flüssigkeit, nach Arrak riechend, mit Alkohol und Äther mischbar. *Gefrierp.*  $-80,5^\circ$ ;  $Kp_{760}$   $54,4^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,94801. Er kann durch Erhitzen von Oxalsäure, Glycerin und Alkohol gewonnen werden (LORIN, *Bl.* [2] 5, 712 [1866]). Zweckmäßiger geht man aber vom Natriumformiat oder von freier Ameisensäure aus.

Man übergießt 100 T. entwässertes Natriumformiat mit einem erkalteten Gemisch von 85 T. Weingeist (90 Vol.-%ig) und 150 T. konz. Schwefelsäure und destilliert vorsichtig auf dem Wasserbade ab. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt aber weniger als 80% d. Th., und der erhaltene Ester reagiert stark sauer. Ersetzt man die Schwefelsäure durch Natriumbisulfat, so erhält man ein fast neutral reagierendes Produkt in sehr guter Ausbeute (P. ENGELSKIRCHEN, Köln-Ehrenfeld, *D. R. P.* 255441). Man erwärmt ein Gemisch von 46 T. Alkohol (1 Mol.), 68 T. Natriumformiat (1 Mol.) und 240 T. Natriumbisulfat (2 Mol.), das gut zerkleinert sein muß, unter Rühren im geschlossenen Kessel etwa 10 Stunden auf etwa  $80^\circ$ , oder läßt es am Rückflußkühler gelinde sieden. Darauf destilliert man den Ester ab.

Auch durch Erhitzen molekularer Mengen Ameisensäure und Alkohol, bei Gegenwart von 1–2 Vol.-% Schwefelsäure, erhält man Ameisensäureäther in so bequemer Weise, daß der Prozeß technisch ausgeführt werden kann (J. B. SECHENS und J. ABOUTENC, *C. r.* 152, 1671 [1911]). Darstellung aus den Komponenten mittels katalytisch wirkender Substanzen (Titan- und Thoräthyl) s. P. SABATIER und A. MAILHE, *C. r.* 152, 1044 [1911].

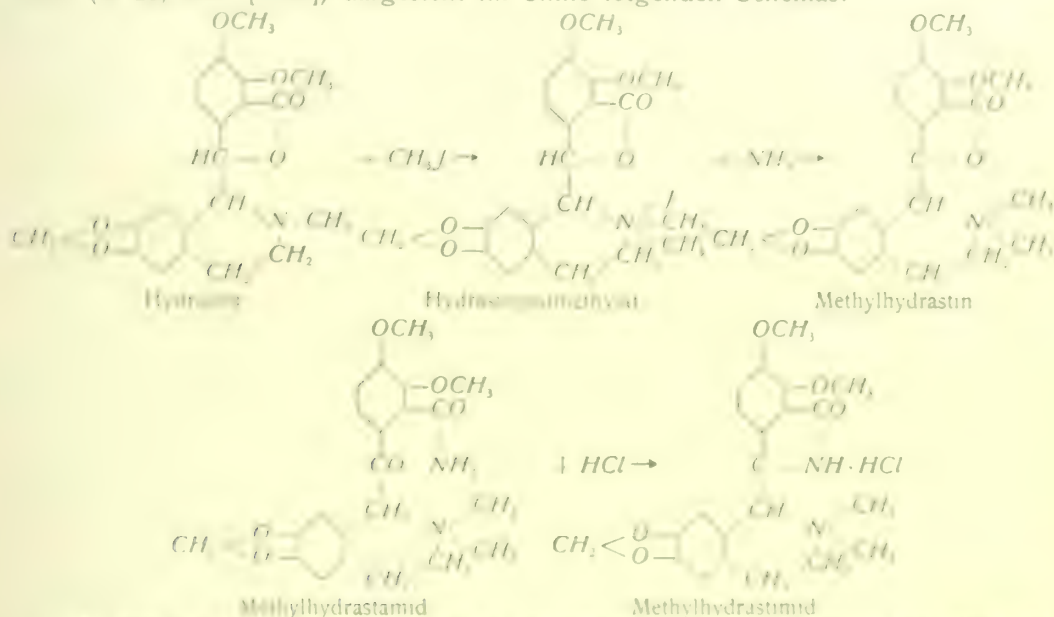
Sogenannter „Rumäther“ wurde früher nach einem von WÖHLER angegebenen Verfahren aus Kalkhydrat gewonnen (cf. STINDE, *D.* 181, 402). 4,5 kg derselben werden mit 14,5 kg Braunstein (99%,  $MnO_2$  enthaltend) und 67 kg Wasser zusammengebracht. Dann läßt man ein ethalisches Gemisch von 10 kg Spiritus (80°ig) und 14 kg konz. Schwefelsäure zufließen. Nur bei Beginn und gegen Ende des Prozesses muß gelüftet werden. Ausbeute 7–8 kg Rumäther. Da Rumäther verflücht so schnell, daß man an einem Tage bequem 6–7 Ansätze verarbeiten, also etwa 50 kg Rumäther erhalten kann. Darstellung als Nebenprodukt der Kalkhydratfabrikation s. J. GIESSEN, *Proc. D. R. P.* 20877.

Der Ester wird therapeutisch zur Bekämpfung von Kehlkopf- und Rachenerkrankungen verwertet. Er dient vielfach zur Synthese organischer Verbindungen. So erhält man z. B. durch Einwirkung auf magnesiumorganische Substanzen Aldehyde (L. GATTERMANN, *A.* 347, 347 [1906]; *Bayer, D. R. P.* 157973). Die Hauptanwendung findet Ameisenäther zur Herstellung künstlicher Arrak- und Rumessenzen.

Der Ameisensäuremethylester,  $Kp_{\text{fl.}} 31,3^\circ$ , wird als Lösungsmittel für Acetylcellulose verwendet.

G. Cohn.

**Amenyl** (*Merck*), Methylhydrastimidchlorhydrat wird nach FREUND und HEIM (*B.* 23, 2899 [1890]) dargestellt im Sinne folgenden Schemas:



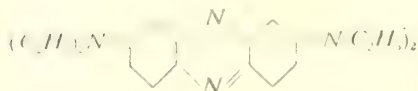
Es wird also Hydrastin zunächst in das Methylhydrastin verwandelt. Bekanntlich war dieses ein Alkaloid, in dem einer Abspaltung von  $HCl$  Oxydation des N-Atoms folgte. Das entstandene Methylhydrastin nimmt bei der Behandlung mit Ammoniak ein Methyl-Gruppen aus einer Spaltung der Lactonbindung. Das resultierende Methylhydrastinamid spaltet beim Erhitzen mit Zinnchlorid 2 Mol.  $H_2O$  ab und gibt in der Chloroform-Lösung das Methylhydrastimid, das Krücker über

Schwach gelbe Nadeln, *Schmelzp.*  $221^\circ$ , löslich in warmem Wasser. Alkalisch, etwas Ammoniak fällen aus der Lösung die freie Base aus, die gelbe Nadelchen vom *Schmelzp.*  $192^\circ$  darstellt.

Amenyl, 1909 in den Arzneischatz eingeführt, wirkt geräucherweiternd und dadurch senkend auf den Blutdruck; empfohlen bei funktioneller Arterienhochheit. Hat keine sonderliche Bedeutung erlangt.

Zinn.

**Amethystviolett** (Kalle), 1833, basischer Azinfarbstoff, dargestellt durch Oxydation



von Diäthyl-p-phenylendiamin mit Diäthylanilin und Anilin zu Tetraäthylphenosafraninchlorid. Dient in der Seidenfärberei zur Herstellung violetter Färbungen mit roter Fluoreszenz.

Ristenpart.

**Amido** s. a. **Amino**.

**Amidoazoschwarz** B und T (M. L. B.), 1911, saure Azofarbstoffe, färben Wolle gut egal, reib-, dekatur-, alkali-, licht-, wasser-, schwefel- und schweißecht; für Stück und Garn. Baumwollene Leisten bleiben rein weiß. Ätzbar mit Hydrosulfit.

Ristenpart.

**Amidoblau** B, GR (M. L. B.), 1910, saure Wollfarbstoffe, Marineblau, von ähnlichen Farbe- und Echtheitseigenschaften wie das vorige. Die Marke BA (M. L. B.), 1911, eignet sich besonders für Damenkonfektionsstoffe. Amidoblau GS und LE, 1910, schließen sich den älteren Marken an; sie zeichnen sich durch den lebhafteren Grünstich und besonders durch ihre hervorragende Wasserechtheit aus. Die Marke GGR, 1912, dient zur Herstellung lebhafter Marineblaus bei verhältnismäßig billigem Preis, deren Ton sich durch Trocknen und Dekatieren nicht ändert.

Ristenpart

**Amidobrillantrot** G (M. L. B.) 1910. Saurer Egalisierungsfarbstoff; färbt im Glaubersalz-Schwefelsäurebade ein klares Rot auf Wolle.

Ristenpart.

**Amidofebrin** = Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon (Pyramidon). Zernik.

**Amidogallaminblau** (Durand), 1908, Beizenfarbstoff der Oxazinreihe, dargestellt nach D. R. P. 199846 (Friedländer 9, 238) durch Einwirkung von Ammoniak auf Gallocyanin. Färbt auf Chrombeize grünblau und dient besonders im Kattundruck.

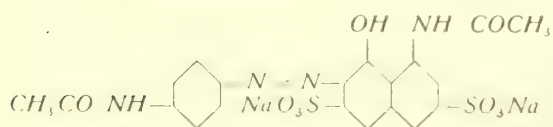
Ristenpart.

**Amidogelb** E (M. L. B.), 1912, saurer Egalisierungsfarbstoff für Wolle von außerordentlich hoher Lichtechtheit sowie sehr guter Alkali- und Dekaturechtheit mit sehr schöner Abendfarbe. Baumwoll- und Kunstseideeffekte werden nicht angefärbt. Chromkalibeständig. Wegen seiner guten Löslichkeit auch auf Apparaten zu färben. Kupfer und Blei ändern den Farbton nicht, dagegen fallen die Färbungen in eisernen Gefäßen stumpfer aus.

Ristenpart.

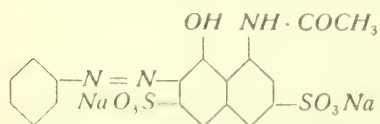
**Amidol** s. Photographie unter Entwickler

**Amidonaphtholrot** 6B (M. L. B.), 1902, saurer Azofarbstoff aus p-Amino-



acetanilid und Acetyl-H-Säure, braunes Pulver, färbt ein blautichiges Rot auf Wolle, vorzüglich egalisierend, licht-, alkali-, dekatur- und bügelecht, für Misch-

und Modifarben. Weil chrombeständig, auch wertvoll als Nuancierfarbstoff.



Die Marke G (M. L. B.), 1902, ist aus Anilin und Acetyl-H-Säure, rotes Pulver von denselben Farbe- und Echtheitseigenschaften wie das vorstehende blautichige Produkt.

Ristenpart.

**Amidonaphtholschwarz** S, 6B, 4B, RK (M. L. B.), saure Azofarbstoffe für Wolle, mit Essigsäure zu färben, mit Schwefelsäure zum Erschöpfen des Bades ausgezogen. Viel benutzt als billige und tragechte Schwarz auf Stückware und besonders in der Hutfärberei.

Ristenpart.

**Amidopyrin** = Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon (Pyramidon). Zernik.

**Amidosäureschwarz** 10B (Agfa) entspricht Agalmaschwarz 10B (BASF) und ebenso Amidoschwarz 10BO (M. L. B.) 1908, desgleichen. Neuere Marken (1910) sind A, AT und AG.

Ristenpart.

**Amidoschwarzgrün B** (*M. L. B.*), 1908, saurer Egalisierungsfarbstoff. Vermöge seiner vorzüglichen Licht-, Reib- und Alkali-Echtheit zur Herstellung tragender Dunkelgrün und Olive auf Damen- und Herrenkleiderstoffen verwendet. Widersteht der Wasser- und Tonerde-, sowie einer leichten Seifenwalke. Mit Hydrokultil löslich.

*Reinigungsart.*

**Amigrin** (*ORGANOTHERAP. INSTITUT, Berlin O*) 1910, namentlich in Zahnärztlichen Kreisen propagiert, ist vermutlich ein Gemisch aus Magnesia usta und Acetylhalogen-säure gewesen.

*Zusatz.*

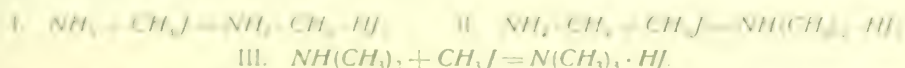
**Amine.** Hierunter versteht man die organischen Abkömmlinge des Ammoniaks. Man unterscheidet drei Klassen von Aminen, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch organische Radikale ersetzt sind; diese drei Arten von Aminen werden bezeichnet als:



Hierbei kann  $R, R', R''$  ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest sein. Sind mit einem Kohlenwasserstoff mehrere Ammoniakreste verbunden, so entstehen Diamine, Triamine u. s. w., die besonders in der aromatischen Reihe von Bedeutung sind.

In der Natur kommen Amine nur in so unbedeutender Menge vor, daß sie für die technische Darstellung nicht in Betracht kommen. Die Amine werden vielmehr ausschließlich künstlich dargestellt. Allgemeine Methoden zur Darstellung von Aminen sind:

Umsetzung von Halogenalkylen mit Ammoniak. Hierbei entstehen nacheinander primäre, sekundäre und tertiäre Amine:



Aus dem Trimethylamin kann sich endlich durch Addition eines weiteren Mol  $CH_3J$  die quartäre Ammoniumverbindung  $N(CH_3)_4J$  bilden, die aber nicht mehr zu den Aminen zu rechnen ist.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Aminen, die besonders für die aromatische Reihe von Wichtigkeit ist, geht von den Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe aus, die durch energische Reduktion in die Amine verwandelt werden.

Sodann lassen sich primäre Amine aus den Amiden der im ein Kohlenstoffatom reicheren Carbonsäuren durch den HOFMANN'schen Abbau mittels Chlor und Natronlauge gewinnen; vgl. Anthranilsäure unter Benzoesäure.

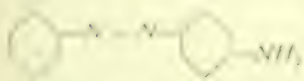
Die aliphatischen Amine sind technisch von geringer Bedeutung, um so wichtiger sind die aromatischen; es gibt wohl nur vereinzelt einen stickstoffhaltigen Farbstoff, zu dessen Darstellung Amine entbehrlich wären.

Näheres s. Alkylamine, Anilin, Phenylendiamine, Naphthylamine u. s. w.

*F. Sauer.*

**Aminoazobenzol** (*Agly, M. L. B. Wölffing, 1891, Anilingerth (Darmst.)*),

der erste Vertreter der durch die von H. GIBBS 1878 begonnenen denkwürdigen Untersuchungen über die Einwirkung von salpेत्रiger Säure auf aromatische Amine entdeckten Azofarbstoffe. Dargestellt, indem 1 Mol salzsaures Anilin, in 5–6 Mol Anilin gelöst, mit 1 Mol Natriumnitrit in wenig Wasser bei 30° versetzt und um bis zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten wird. Nach vollständigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fällt man das Aminoazobenzol-chlorhydrat mit starker



Salzsäure unter 70° aus (in Form stahlblauer Krystalle). Die braungelbe Base schmilzt bei 127°. Der Farbstoff ist für Gespinnstfasern ganz unbrauchbar, weil er absublimiert und überhaupt sehr unecht ist. Man verwendet ihn daher unter dem Namen Spritgelb zum Färben von Spritlacken, Fetten, Käse u. s. w., da er nicht giftig ist. Auch ist er ein vielseitiges Ausgangsmaterial für andere Farbstoffe, wie z. B. Säuregelb, Tuchrot und Induline. Vergl. auch Azobenzol. *Ristenpart.*

**Aminoazotoluol medicinale „Agfa“** (*Agfa*). Rotbraunes Krystallpulver, zerrieben ein gelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Ölen und Fetten mit orangegelber Farbe. Sintert bei 100°, schmilzt bei 102°. Nachdem man erkannt hatte, daß Aminoazotoluol der epithelisierend wirkende Faktor des sog. Scharlach R

(Sudan IV) (s. d.) sei, wurde es 1909 wie dieses zur Anregung der Hautbildung auf Wundflächen empfohlen. Anwendung in Salbenform; die Scharlachsalmbe nach Prof. SCHMIEDEN ist eine 8% Aminoazotoluol enthaltende Vaselinsalbe.

Neuerdings werden Acetylderivate des Aminoazotoluols zu gleichem Zweck empfohlen, weil minder stark färbend. Das Monoacetylderivat als Azodermin (s. d.), das Diacetylderivat als Pellidol (s. d.), bzw. mit Jodolen gemischt als Azodolen (s. d.). *Zernik*

**Aminobenzoessäuren** s. Benzoessäure.

**Aminobenzolsulfosäuren** s. Anilin.

**Aminoessigsäure** s. Glykokoll.

**Aminoform** = Hexamethylentetramin. *Zernik*

**Aminogen-blau** RN, R neu und **-violett** (*Ciba*): sind substantive Baumwollfarbstoffe, die sich diazotieren und mit β-Naphthol entwickeln lassen. *Ristenpart*

**Aminonaphtholsulfosäuren** s. Naphthalin.

**Aminophenole** s. Phenole.

**Aminschwarz**, 4 B, 6 B, 10 B, 4 BG, 1906, neuere Marken sind 4 BD, 1910, und 4 BL, SL, KL 1912 (*Agfa*), saure Azofarbstoffe für Wolle, gut egalisierend und unempfindlich gegen hartes Wasser, mit Schwefelsäure färbbar, aber auch im neutralen Bade aufziehend, daher für die Halbwolleinbadfärberei von Interesse. Auf Grund ihrer Lichtechtheit für Hutfärberei, sowie Herren- und Damenkonfektion viel benutzt. *Ristenpart.*

**Aminschwarzgrün**, B (*Agfa*), 1906, saurer Azofarbstoff, färbt ein Russischgrün auf Wolle, sauer sowie neutral, von gleichen Echtheitseigenschaften wie das vorige. *Ristenpart*

**Ammoniak**. Die gebräuchlichsten Ammoniumsalze sind bereits seit sehr langer Zeit bekannt. Die alten Ägypter bedienten sich des Salmiaks, und die Araber kannten außer diesem auch das Ammoniumcarbonat. Wässerige Ammoniakflüssigkeit finden wir dagegen erst bei den Alchimisten erwähnt. PRIESTLEY stellte in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts das Ammoniakgas dar, als er Quecksilber als Absperrflüssigkeit benutzte. Er brachte es durch den elektrischen Funken sowie durch Erhitzen mit Metalloxyden zum Zerfall. SCHEELE zeigte dann, daß es aus Stickstoff und Phlogiston bestehe, und BERTHOLLET wies das Phlogiston als Wasserstoff nach. A. BERTHOLLET und HENRY ermittelten das Verhältnis der Bestandteile Stickstoff und Wasserstoff.

Der Name Ammoniak stammt von „sal ammoniacum“, das man auch als s. armeniacum und s. armoniacum bezeichnet findet. Man verstand darunter ursprüng-

lich Steinkohle, übertrug den Namen (schon bald auf das Ammoniumchlorid, den Salmiak. Französische Forscher (Goussier, Goussier) im 18. Jahrhundert das Wort „Ammoniaque“ ab, und daraus bildeten die Deutschen unmittelbar „Ammoniak“, sowohl für Ammoniakgas, wie für Ammoniumsalze, die sich bis dahin „flüchtiges Laugenalz“ und „flüchtiges Alkali“ genannt hatte. (Nach: H. v. S. Der Stickstoff. Braunschweig 1904.)

Eigenschaften. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von intensiv stechendem Geruch und schwach alkalischem Geschmack. Sein Mol. Gew. (Luft = 1) ist 17,71, und 17 Ammoniakgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,7704 g. Die Ausdehnungskoeffizienten beträgt zwischen 0 und 100° 0,0017, die spez. Wärme ist 0,5095 bei 0°, 0,5137 bei 100° und 0,5029 bei 200°. Im Bildungszustand aus seinen Elementen besteht für NH<sub>3</sub> unter absoluten Nullpunkt 10293 Cal und bei 0°—1000° 12040 bzw. 12040 Cal. Das Ammoniakgas wird außerordentlich und unter lebhafter Zuckersublimierung von Wasser absorbiert, wobei Hydratbildung und Druck eine wichtige Rolle spielen (z. B. Wasser von 0° absorbiert bei 760 mm Druck 146 vol. Ammoniakgas = 0,870 g). Die konz. wässrige Lösung des Ammoniak reagiert beim Abkühlen zwischen -38° und -41° in biegsamen, glänzenden Nadeln, bei -49° in einer Gallerte, die fast geruchlos ist. Das Ammoniak ist besser in wässrigen Salzlösungen, in Äther und den verschiedenen Alkoholen löslich, wenn auch weniger leicht als in Wasser. Über die Eigenschaften des verdichteten Ammoniak s. S. 29.

Die Hauptquellen des Ammoniak werden gegenwärtig aus natürlichen Rohstoffen, insbesondere bei der trockenen Destillation der Steinkohle gewonnen. Neuerdings werden aber auch Verfahren technisch ausgeführt, bei denen der Stickstoff mit dem Wasserstoff direkt (vgl. II. Synthetisches Ammoniak) oder durch Vermittlung von Nitriden (s. Aluminiumnitrid) zu Ammoniak vereint wird (vgl. a. Calciumcyanamid).

### ***I. Ammoniak aus natürlichen Rohstoffen.***

Vorkommen. Das Ammoniak tritt in der Natur fast ausschließlich in Form seiner Salze und vorwiegend als Bicarbonat, Nitrit, Nitrat, Sulfid, Chlorid und Sulfat auf und verdankt seine Entstehung dem Zerfall stickstoffhaltiger organischer Stoffe oder vulkanischer Tätigkeit. Die Luft enthält stets Ammoniumsalze in wechselnden Mengen; in industriereichen Städten hat man bis zu 100 T. in 100000 T. Luft gefunden.

Aus der Luft gelangt das Ammoniak durch die meteorischen Niederschläge auf die Erde, und hier entstehen fortlaufend neue Mengen von Ammoniak durch den natürlichen Zerfall von Tier- und Pflanzenkörpern. Durch Herauslösen aus dem Festboden gelangt es regelmäßig in das Wasser der Flüsse, Seen und Meere.

Als Zersetzungsprodukt der Steinkohle findet man Chlorammonium und Ammoniumsulfat an brennenden Steinkohlentaggen, z. B. am böhmischen Hengstler Endkieser. Ebenso tritt es an Vulkanen auf, z. B. am Fyke, Arma und Vesuv. Als Manganit (Ammoniumsulfat), doch ist meist klangesollt, ob es in ähnlichen Fällen vulkanischer Tätigkeit oder der Zersetzung von Pflanzen durch Fäulnis aus seinem Ursprung verdankt. Ammoniumsulfat findet man auch in der Florenze der Lagunen, und Ammoniumcarbonat ist ein regelmäßiges Begleiter der Ligninfäule.

Namentlich Ammoniumsulfat wird nur aus den salzsauren Extrakten industriell gewonnen. Nach v. Hesse (J. Prakt. Chem. [Ser. 2], 49) beträgt die Ausbeute desselben in 24 Stunden etwa 127 Liter.

Die weitaus größte Menge des Ammoniaks und seiner Salze entstammt der trockenen Destillation fossiler Brennstoffe, u. zw. in erster Linie der Destillationskokerei und Leuchtgaserzeugung, der die Steinkohle als Rohstoff dient, ferner der Schiefer- und Braunkohlenschwelerei und endlich der Torfvergasung.

Die Steinkohle enthält je nach ihrem Alter und ihrer Herkunft 0,2–0,5 % Stickstoff (auf wasser- und aschefreie Substanz, sog. Reinkohle, bezogen), dessen Vorhandensein teils auf den Eiweißgehalt der Ursprungspflanzen, teils auf Einlagerung tierischer Reste in die Pflanzenmasse, aus der die Steinkohle entstanden ist, zurückgeführt werden muß. Die größten Stickstoffmengen kommen in den Gas-, Gasflamm- und Koks-kohlen vor. DREHSCHMIDT (*J. G.* 1904, 677) fand z. B. bei der Untersuchung von 68 Gaskohlen verschiedener Herkunft folgende Grenzwerte (auf Reinkohle bezogen): schlesische Kohle 1,02–1,76 %; westfälische Kohle 1,42–1,85 %; englische Kohle 1,10–1,94 %. Der Stickstoff ist in der Steinkohle offenbar in Form komplizierter organischer Verbindungen enthalten, die beim Entgasungsvorgang zerfallen und in den Produkten als Stickstoffbasen, Ammoniak, Cyanwasserstoff und freier Stickstoff auftreten. Die Ammoniakausbeute hängt unter sonst gleichen Umständen von der Art der vergasten Kohle, jedoch nicht vom Stickstoffgehalt ab. DREHSCHMIDT fand, daß bei 1100–1200° vom Gesamtstickstoff in Ammoniak übergingen: bei schlesischen Kohlen 11,1–20,4 %; bei westfälischen 11,3–17,0 % und bei englischen 11,2–25,0 %.

Da das Ammoniak schon bei beginnender Rotglut anfängt zu zerfallen (RAMSAY und YOUNG, *Soc.* 45, 88 [1884], HABER und VAN OORDT, *Z. anorg. Ch.* 44, 341 [1905]),

so muß man annehmen, daß bei der Destillation ursprünglich weit mehr davon entsteht, als sich nachher in den Produkten wiederfindet. MAYER und ALTMAYER (*J. G.* 50, 49 [1907]) haben eine Saarkohle Heinitz mit 1,13 % N im elektrischen Ofen entgast und die Ammoniakausbeute bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie fanden die in Abb. 124 dargestellten Werte, aus denen hervorgeht, daß die Ammoniakentwicklung bei 800° ihren Höchstwert erreichte. Von der entwickelten Menge zerfällt ein großer Teil wieder beim weiteren Ansteigen der Temperatur. Lediglich die Zerfallsträgheit des Ammoniaks und die schützende Wirkung der gleichzeitig entstehenden Gase und Dämpfe verhindern den völligen Zerfall. Wasserdampf wirkt sowohl auf die Bildung wie die Erhaltung

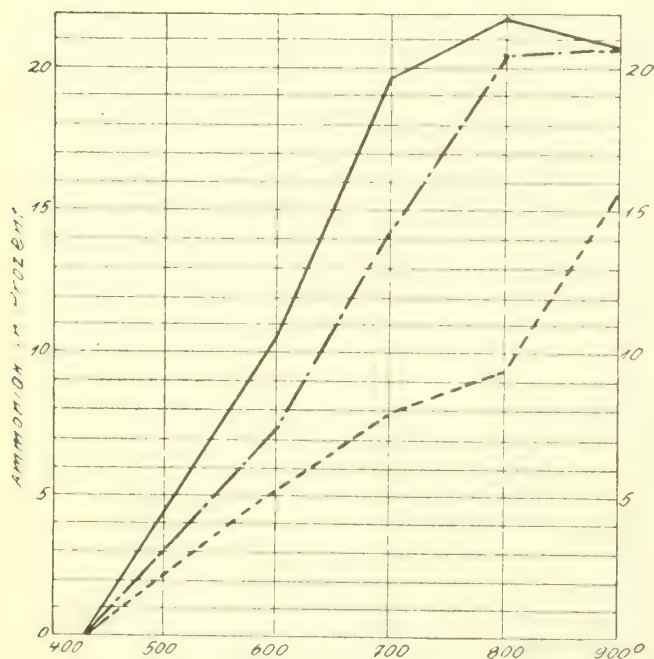


Abb. 124.

- Ammoniakausbeute bei dreistündiger Dauer;
- - - Ausbeute während der Anheizperiode;
- - - Elementar auftretender Stickstoff bei dreistündiger Entgasung

des Ammoniaks sehr günstig ein. So kann man den im Koks enthaltenen Stickstoff durch Behandeln mit Wasserdampf bei Glühhitze zum Teil in Ammoniak überführen

(RICHMAN, *D. R. P.* 8738; YOUNG, *E. P.* 1377 [1882]; DRYAN, *D. R. P.* 27300; SODINGME und SCHOLZ, *D. R. P.* 16507). Viel günstiger ist aber die Destillation der Kohle im Wasserdampf. BERRY (*J. Ch.* 1884, 216) hat dies 1883 auf den Oakdale-Werken zuerst ausgeführt und bei 1–1½ t Dampf für 1 t Kohle 40–56% Ammoniumsulfat gewonnen, was eine Ausbeute von 60–70% des Gesamtstickstoffes der Kohle entspricht. MOND (*E. P.* 3821 [1883], 3021 [1883], 5973 [1885], 12440 [1890], *J. Ch.* 1889, 505; *Z. angew. Ch.* 2, 311 [1889]; *Str. u. E.* 1895, 404; Journ. Gaslight, 1903, 30) hat sich sehr eingehend mit diesem Verfahren beschäftigt und es in großem Umfang bei der Koks- (Mundgas-)herstellung eingeführt. Er verpufft die Kohle in einem auf 130° vorgewärmten Gemisch von Dampf und Luft und gewinnt etwa 50% des Stickstoffes als Ammoniak. Die der Vergasung vorhergehende Entgasung der Kohle findet dabei bei 400–450° statt. Leichter heute mehr als 1 Mill. t Kahlen in England nach dem Verfahren von MOND verarbeitet. Auch in Deutschland ist der Mondgasprozess in einigen Jahren eingeführt worden. Die zu diesem Zwecke gegründete Deutsche Mondgaswerke-Gesellschaft hat die erste Anlage in Mont-Cenis bei Sodingen errichtet. Nach CAREY gewinnt man aus 1 t Kohle 40 kg Ammoniumsulfat, was 70–80% des Gesamtstickstoffes entspricht. Außerdem werden 1000 cbm Gas von 1100–1200 W. E. erzeugt. Dasselbe Verfahren ist nicht von CAREY auf die sog. Wackelberge und neuer auf Braunkohle und Torf mit Erfolg angewendet worden (SODINGME u. SCHOLZ, *Kyaffgass*).

WOLFFLECK (*Ch. Ztg.* 33, 277 [1909]) gewinnt Ammoniak dadurch, daß er Luft und Wasserdampf bei 130° über grubenfeuchten Torf, der bis zu 80% Wasser enthalten darf, leitet. Dabei soll auch ein Teil des Luftstickstoffs in Ammoniak übergehen. Es werden etwa 5% Ammoniumsulfat, 1–1½% Essigsäure und 3–8% Paraffin gewonnen. CAREY (*Ch. Ztg.* 35, 5 [1911]) bestreitet entschieden, daß bei diesem Verfahren der Luftstickstoff in Ammoniak verwandelt werde (s. a. LYMAN, *Ch. Ztg.* 34, 1334 [1910] und WOLFFLECK, *Ch. Ztg.* 35, 626 [1911]). Eine Anlage nach WOLFFLECK ist seit mehreren Jahren in Carrington (Irland) in Betrieb. Sie liefert jährlich 1900 t etwa 5000 t Sulfat. Die Ausbeute betrug für 100 t Trockentorf etwa 5 t Sulfat. IRELAND und SODINGME (*D. R. P.* 175401, 176616, 180141, 205006) arbeiten in ganz ähnlicher Weise. Der Torf wird durch Pressen oder Nutschen in dünner Schicht bis auf 70% entwässert und darauf in stehenden, schamottegefüllten Retorten mit feuchter Luft bei 100–150° behandelt. Nach Einleitung der Reaktion unterbricht man die Wärmezufuhr und setzt das Wasser in Nebelform zu. Das teer- und staubfreie Gas wäscht man mit SodaLösung und Schwefelsäure zur Gewinnung von Essigsäure und Ammoniak. Die Ammoniakausbeute beträgt etwa 2,6% der Trockensubstanz. KENNEDY und SWANN (*D. R. P.* 144793) vorgaben den Torf bei 500–800° in Luft, Dampf und Gasen zu verbrennen. Nach DRYAN (*D. R. P.* 57061, 93805, 101106, 111740; *Z. angew. Ch.* 10, 703 [1897]) wird Torf entwässert und in nußgroßen Stücken in einer drehbaren von außen beheizten Retorte bei kaum sichtbarer Rotglut mit Dampf behandelt. Das Verfahren dürfte mittlerweile durch die vorherbeschriebenen überholt sein. Eine Übersicht über die heutige Ammoniakgewinnung aus Torf hat KENNEDY (*Chemik* 1910, 271) geliefert (vgl. auch Torf).

Zur Gewinnung von Ammoniak auf dem Wege der trockenen Destillation benutzt man auch den Seeschlück, die sog. Muddie als Ausgangsmaterial. Dieser Schlück ist sehr reich an tierischen Excremen und enthält daher viel Stickstoffverbindungen, die bei der Zersetzung Ammoniak liefern. Bis jetzt wird nur das Schlückverkommen bei Luftzugstoß u. zw. mit den Oxidations- Ammoniaksteinen ausgenutzt. Destilliert man den lufttrockenen Schlück, so erhält man 40% des Stick-

stoffes als Ammoniak. Schlick mit 40% Wasser liefert etwa 10% Ammoniumsulfat. Wie beim Torf und der Braunkohle kann man auch in diesem Falle die Ausbeute durch Destillation in Wasserdampf bedeutend erhöhen. Nach MOND vergast, gibt der Schlick eine fast quantitative Ausbeute (CARO). Da der feste Rückstand der Schlickdestillation etwa 70% Asche enthält und dadurch beinahe wertlos ist, empfiehlt KNUBLAUCH, den Schlick mit Kohlengrus, Kohlenschlamm oder mit Brikettabfällen von gasreichen Stein- oder Braunkohlen gemischt im Retorten- oder Koksofen zu destillieren; der Koksrückstand ist dann fest und hat einen erhöhten Brennwert (*D. R. P.* 115462, 137453, 142505).

Die Anwendung des Dampfes bei der Destillation fossiler Brennstoffe ist nicht das einzige Mittel zur Erhöhung der Ammoniakausbeute. Man hat seit langem Versuche gemacht, diesen Erfolg auch durch Zumischen starker Basen, vor allem Calciumhydrat zur Kohle vor der Destillation zu erzielen. Das Verfahren gründet sich auf die schon DUMAS 1831 bekannte, von VARRENTAPP und WILL (*A.* 39, 257) sorgfältig erforschte Tatsache, daß viele organische Stickstoffverbindungen beim Erhitzen mit Natronkalk ihren Stickstoff quantitativ als Ammoniak abgeben. PLAYFAIR (*E. P.* 3977 [1882]) hat dies Verfahren auf Kohle angewendet, und COOPER (*E. P.* 5713 [1882]) hat an Stelle des Natronkalks zu Pulver gelöschten Ätzkalk benutzt. Das Verfahren wurde bereits im Oktober 1883 auf den TUNBRIDGE WELLS-Gaswerken eingeführt und bildete in der Folgezeit mehrfach den Gegenstand eifriger Forschung, an der sich u. a. WANKLYN, TREWBY, WILTON, EASTWOOD und WALTON CLARK beteiligten. Die Ergebnisse waren nichts weniger als einheitlich. Manche fanden eine Zunahme der Ammoniakausbeute um 30—40%, andere erzielten gar keinen Erfolg. KNUBLAUCH (*J. G.* 1887, 55, 96) führte eine sehr sorgfältige Untersuchung über das „Kalken“ der Kohle aus und stellte eine Zunahme der Ammoniakausbeute um 20—40% fest, während SCHILLING (*J. G.* 1887, 661, 707, 742, 771) fand, daß die Mehr- ausbeute von der Kohlenart abhängig sei. Das Verfahren geriet dann in Vergessenheit und ist erst in neuester Zeit wieder studiert worden (FÜRTH, Wasser und Gas, 1912, 221). Dabei hat sich ergeben, daß der Erfolg lediglich von der Innigkeit der Mischung abhängig ist. Nicht nur der Kalk, sondern auch die Kohle muß fein gepulvert und beides sehr sorgfältig gemischt werden, dann bleibt der Erfolg nicht aus. Dennoch erscheint die praktische Brauchbarkeit fraglich, da die Aufbereitungskosten zu hoch sind. Bei der Vergasung des Ludwigshofer Schlicks hat man den Kalkzusatz ebenfalls angewendet und eine erhebliche Zunahme der Ammoniakausbeute festgestellt.

Die Melasseschlempe der Zuckerfabrikation wird schon seit langer Zeit als Rohstoff für die Ammoniakdarstellung benutzt. Nach PATARY (*D. R. P.* 86400) dickt man sie bis auf 70° Brix ein, mischt sie darauf mit 0,5—1 T. geglühter Tonerde und destilliert sie bei schwacher Rotglut. Die Gase führt man über schwachrotwarmen Kalk und wäscht sie mit Wasser und Schwefelsäure. Man gewinnt sieben Achtel des Ammoniaks als Carbonat, den Rest als Sulfat. MATTHIJSSEN (*D. R. P.* 88147, 93397) leitet die Schlempegase über Ziegel, die aus Bauxit, Schlempekohle und Alkalicarbonat, ev. auch unter Zusatz von Schlempe hergestellt sind. STERNBERG (*D. R. P.* 105638) destilliert die Schlempe im wasserdampfhaltigen Luftstrom. Die Ammoniakentwicklung beginnt dann bei 100° und ist bei 500° beendet. Branntweinschlempe wird nach EFFRONT (*D. R. P.* 209114) zur Gewinnung des Ammoniaks erst konzentriert und zur Zersetzung der organischen Alkaliverbindungen mit Harzen vermischt, darauf destilliert man sie bis 700° in Luft.

Die menschlichen und tierischen Ausscheidungen, vor allem der Harn, waren früher beliebte Rohstoffe für die Ammoniakgewinnung. Man ließ sie ruhen, wobei der Harnstoff unter Wasseraufnahme in Ammoniumcarbonat überging. Der gefällte Harn wurde teils unmittelbar in der Textilindustrie zum Entfetten der Stoffe benutzt, teils destillierte man ihn und verarbeitete das Destillat auf Ammoniumsulfat. Auch Jauche, also Harn gemischt mit Kot, wurde früher auf Ammoniak verarbeitet, u. zw. durch Erhitzen mit Kalk, aus den Tankwässern der Chiemgauer Schweinschlächtereien, um beim Auskochen des Abfalls zum Zwecke der Feilgewinnung zuverstreuen, gewonnenen Schmiak. Alle diese Verfahren sind heute bedeutungslos und werden wohl kaum noch ausgeführt.

### Verarbeitung des Gaswassers.

Das Ammoniak wird, wie wir im Vorstehenden gesehen haben, vorwiegend bei der trockenen Destillation und verwandten Vorgängen gewonnen und hierbei meist durch Auswaschen mit Wasser den Destillationsgasen entzogen (vgl. Leuchtgas, Kokezei, Braunkohlenschwelerei, Torf, Kraftgas). Das hierbei abfallende Gaswasser ist eine nahezu farblose, klare Flüssigkeit, die nach Schwefelammonium und Teer riecht und stets ein höheres spez. Gew. als 1 hat. An der Luft dunkelt es sehr schnell nach und trübt sich etwas. Da bei der Waschung nicht nur  $NH_3$ , sondern auch  $CO_2$ ,  $H_2S$  und  $HCN$  aufgenommen werden, ist das Ammoniak im Gaswasser nur in Form von Salzen vorhanden, u. zw. teils als Salze, die beim Kochen zerfallen (Carbonate, Sulfid, Sulphydrat, Cyanid), teils als kochbeständige, feste Salze (Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Thiocarbonat, Chlorid, Ferrocyanid, Rhodanid). Knochenschlammige Kohle liefert ein an Chlorid reiches Wasser, schwefelreiche Kohlen ergeben ein Wasser mit viel Schwefelverbindungen. Wird der Cyanwasserstoff mit dem Gas ausgewaschen, so enthält das Gaswasser nur Spuren von Cyanverbindungen. So fand LINDBERGH (*J. Gaslight* 1905, 223):

(in 100 Teilen Gaswasser)	Onne Gaswasser spez. Gew. 1,1	Mil. Gaswasser spez. Gew. 1,1
Ferrocyanammonium . . . . .	0,12	1,01
Chlorid an $HCl$ frei . . . . .	1,76	1,76
Kohlensäure . . . . .	24,91	24,91
Schwefelwasserstoff . . . . .	6,63	6,63
Cyanwasserstoff . . . . .	0,68	0,03
Ammoniak . . . . .		
leicht zerfallend . . . . .	21,76	14,76
schwer zerfallend . . . . .	5,76	4,41
insgesamt . . . . .	27,52	19,17

Lufthaltiges Gas liefert ein an schwerzersetzlichen Salzen reiches Gaswasser, u. zw. infolge der Oxydation der Schwefelverbindungen; auch beim Lagern des Gaswassers in Gläsern steigt der Gehalt an festen Salzen. Ein Beispiel dafür gibt LINDBERGH (*J. Gaslight* 1905, 642):

Das Gaswasser enthält:	unverändertes Gas spez. Gew. 1,1	mit 1 Tag spez. Gew. 1,1
Ammoniak . . . . .	2,91	4,91
leicht zerfallend . . . . .	2,76	1,76
schwer zerfallend . . . . .	0,15	3,15
insgesamt . . . . .	2,91	4,91
Carbonatbestandteil . . . . .	24,91	24,91
an $CO_2$ . . . . .		
an $NaHCO_3$ . . . . .	0,1	0,1
Thiosulfat . . . . .	24,91	24,91
Thiocyanat . . . . .	2,7	16,0
Kohlensäure . . . . .	24,91	24,91
Schwefelwasserstoff . . . . .	6,63	6,63
Cyanwasserstoff . . . . .	0,68	0,03
Ferrocyanid an $HCN$ . . . . .	0,12	0,12

Auch das zur Kohlendestillation benutzte Retortensystem übt nach CARPENTER (*J. Gaslight*, 1908, 98) einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Gaswassers aus.

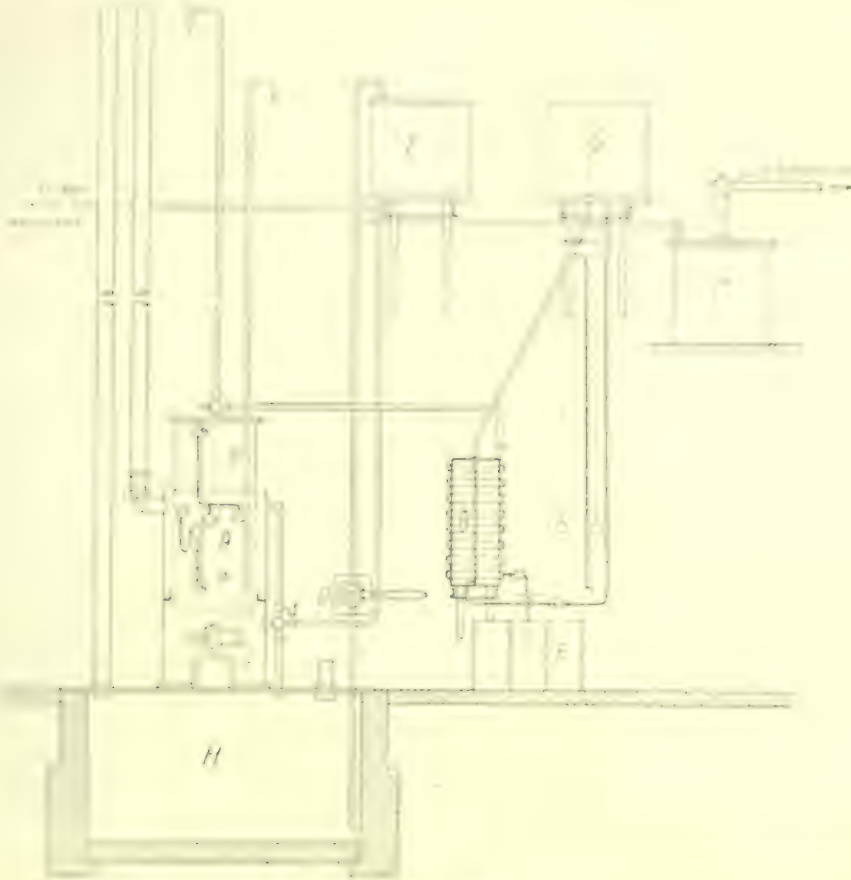
Man bewahrt das Gaswasser gewöhnlich in unterirdischen Gruben auf. Gruben aus Eisenbeton und solche aus Stampfbeton bewähren sich gut (*J. G.* 1911, 563), doch sind auch gemauerte Gruben in Gebrauch (*J. Gaslight*, 1911, 116, 376). Am besten ist es, die Gruben noch zu asphaltieren oder wenigstens zu teeren. DE LIEFDE (*J. G.* 1910, 560) empfiehlt, den Boden geneigt anzulegen und an der tiefsten Stelle mit einer Vertiefung für das Pumpensaugrohr zu versehen. Die Gruben müssen dicht abgedeckt sein, da sonst die Ammoniakverluste sehr groß werden. HENDRICKSON (*J. Gaslight*, 1911, 115, 592) hat praktische Versuche über den Umfang dieser Verluste ausgeführt.

Die Verarbeitung des Gaswassers richtet sich nach der Größe des betreffenden Werkes und nach seiner Lage. Abseits des Verkehrs liegende kleine Werke geben das Gaswasser oft unmittelbar an Landwirte ab. Hat das Wasser nicht mehr als 0,9–1,2<sup>o</sup> *Bé.*, so kann es im Spätjahr zum Düngen der Wiesen und Äcker benutzt werden (*J. G.* 1909, 1083). RYGARD (*J. G.* 1910, 246) empfiehlt, das Wasser mit Schwefelsäure zu neutralisieren, es mit Torfstreu zu mischen und dann als Dünger zu benutzen. Auch OTT (*J. G.* 1905, 902, 1157) befürwortet die Neutralisation des Gaswassers mit Schwefelsäure, will jedoch die Salzlösung in Bleipfannen, die von der Abhitze der Retortenöfen geheizt werden, zur Krystallisation eindampfen. Er fand in einer Probe derart gewonnenen Salzes aus dem Gaswerk Zug 20,3% *N* (statt 21,2%).

Während einige Erfinder vorschlagen, das Ammoniak aus diesen Lösungen auszutreiben und mit Hilfe von Luft und geeigneten Kontaktmitteln in Salpetersäure zu verwandeln (vgl. hierüber Salpetersäure), besteht die allgemein gebräuchliche Verarbeitung des rohen Gaswassers darin, daß durch Auskochen das Ammoniak ausgetrieben und in Form von (S. 374) verdichtetem Gaswasser, Salmiakgeist, flüssigem Ammoniak oder Ammoniumsulfat gewonnen wird. Verschiedentlich sind Vorschläge gemacht worden, aus dem Gaswasser vor der Destillation Cyanverbindungen zu gewinnen; da jedoch die bezüglichen Verfahren entweder gar nicht oder nur vorübergehend angewendet worden sind, sei auf folgende Literatur verwiesen: STORCK und STROBEL, *Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind.* 1879, 10; GASCH, *J. G.* 1886, 550; BUNTE, *J. G.* 1887, 1063; BOWER, *D. R. P.* 88052, *E. P.* 2918 [1882] und *E. P.* 361 [1896]; DONATH, *J. G.* 1901, 880; GUTKNECHT, *E. P.* 9396 [1903]; HERRY, *F. P.* 403056; GROSSMANN, *E. P.* 19888 [1907].

Das Auskochen des Gaswassers muß, wenn man das gesamte Ammoniak gewinnen will, in zwei Abschnitten ausgeführt werden. Beim Erhitzen zum Sieden zerfallen nur die leicht zersetzlichen Salze, die Carbonate und Sulfide; um auch die sog. fixen Salze zu spalten, ist es nötig, dem Gaswasser eine starke Base zuzusetzen, als welche man in der Praxis Ätzkalk, u. zw. in Form von Kalkmilch, benutzt. Man würde zwar schon dem kalten Gaswasser Kalkmilch zusetzen können, wie es FELD-MANN im *D. R. P.* 31237 vorgeschlagen hat, und gewänne dann das gesamte Ammoniak in einer Operation, jedoch würden in dem Falle die gesamte Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ebenfalls vom Kalk gebunden werden, und dadurch stiege der Kalkverbrauch ganz außerordentlich. Daher pflegt man allgemein das Gaswasser zunächst für sich auszukochen, bis die Carbonate und Sulfide zerstört sind, und dann erst durch Zusatz von Kalkmilch die fixen Salze zu zersetzen. Diese Zersetzung der fixen Salze durch Kalkmilch ist zuerst von PETER WARD (*E. P.* 1852) vorgeschlagen worden.

Bis zu den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts nahm man das Auskochen des Gaswassers in Kesselapparaten aus, die abwechselnd beheizt und entleert und mit Rostfeuerungen bedrückt wurden. Abbildungen und Beschreibungen der damals gebräuchlichsten Formen finden sich in SCHILLINGS Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, III. Aufl. München 1879. Heute werden solche, für den unterbrochenen Betrieb bestimmte Vorrichtungen nur noch auf sehr kleinen Gaswerken sowie manchmal für besondere Zwecke, z. B. für die Salznägentfabrikation angewendet. Eine moderne Anlage dieser Art, wie sie von K&H FRANKE, Bremen, für Gaswerke von 10000 lsm Hörnungserzeugung üblich ausgeführt wird, ist in Abb. 12 dargestellt.



400

Die obere Zelle ist die Destillierzelle  $A$  und wird durch warmes Zinkoxyd in zwei Zellen in gleiche Räume  $a$  und  $b$  geschieden, deren Obertheile ein in der Mitte angebrachtes Rohr miteinander verbindet. An der Einmündung des Rohrs in den Körper  $B$  befindet sich eine Ammoniumsulfatlösung. Den unteren Raum  $a$  umgibt ein zinnenes Mäntel, auf dem die große Blase ruht und in dem sich auch die Heizung befindet. Der aus beiden Oberräumen  $a$  und  $b$  vertheilte Wasserdampf  $E$  nimmt das zu destillierende Gaswasser auf und dient während des Stillstandes der Salze der Vorwärmung inactiven Gases, das sowohl zum Waschen des Oxydbleis als auch der Salze zu mitteln gebraucht wird. Er geht zum Körper  $B$  über, wo er mit kochendem kohlensaurem Natriumgemisch  $C$  reagirt. Das Gaswasser, das aus der Vorwärmung  $E$  kommt, wird durch  $D$  in einen Gefäß geleitet.

[illegible]

zuerst der Anlage mittels *D* nach *E* gepumpt und an Stelle von Frischwasser zum Berieseln der Kasse benutzt. Ein Teil davon, u. zw. fast soviel, wie bei der Kohlendestillation entsteht, muß in *C* eingeleitet werden und wird, sobald er ebenfalls 10–12%  $\text{NH}_3$  enthält, dem verdichteten Wasser zugefügt und mit diesem verkauft. Das Verfahren kann sich im Betrieb nicht besonders wirtschaftlich gestalten, da zuerst Wasser verdampft werden muß. HILL (*J. G.* 1907, 979) gibt zwar an, daß man zur Erzeugung von 1 cbm 10%igen Wassers nur 60 kg Abfallkoks gebrauche, das kann jedoch nicht stimmen. Liefert die Kasse bei der Destillation 0,25%  $\text{NH}_3$  und 7%  $\text{H}_2\text{O}$ , so müssen für je 1 cbm 10%igen Wassers 2,8 cbm  $\text{H}_2\text{O}$  verdampft werden, was bei 8facher Verdampfung 350 kg Koks entspricht.

Viel wirtschaftlicher und leistungsfähiger als die Apparate der beschriebenen Art sind die heute allgemein gebräuchlichen, in denen das Gaswasser während des Durchflusses ausgekocht wird, die also ununterbrochen arbeiten. Sie leiten sich baulich von der Spiritusdestillierkolonne SAVALLES ab und beruhen auf dem Grundsatz, das in dünner Schicht fließende Gaswasser nach dem Gegenstromprinzip mit Dampf auszukochen. Das Verdienst, diese Apparate in die Ammoniakfabrikation eingeführt zu haben, gebührt LAMING (CLEGG, *Treatise on gas manufacture*, London 1841, 382), der als erster die sog. Coffey Still zur Destillation von Gaswasser anwandte.

Die heutigen Gaswasserabtreiber bestehen aus übereinanderliegenden Kammern aus Gußeisen, die unter sich durch abwärts gerichtete Überläufe für das Wasser und durch aufwärts gerichtete Stützen für den Dampf verbunden sind. Ein solcher Apparat, von der *Bamag* für Beheizung mit Feuerungsabgasen gebaut, ist in Abb. 126 im Schnitt und in der Ansicht dargestellt. Sein Unterteil, in dem sich das abgetriebene Wasser sammelt, ist mit Röhren zum Vorwärmen des zu destillierenden Gaswassers durchzogen, darüber befindet sich der

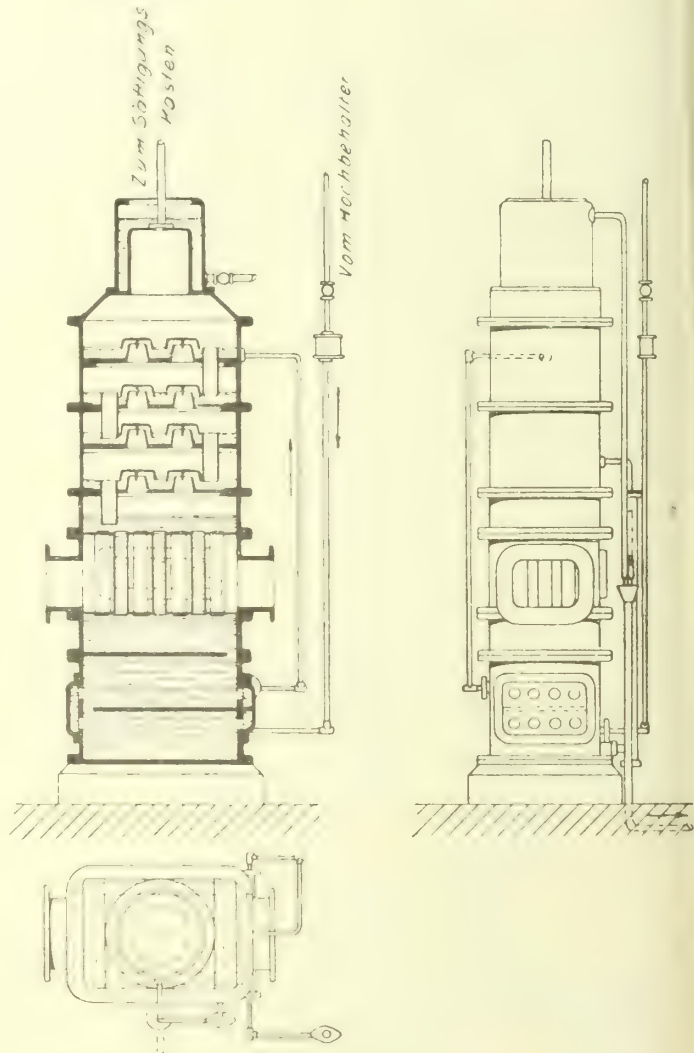


Abb. 126. Abtreibeapparat mit Heizung durch Rauchgase.

durch die Rauchgase geheizte Feuerraum, und auf diesem bauen sich vier der beschriebenen Kammern auf. Man erkennt in ihnen die seitlich angebrachten, gegeneinander versetzten Wasserüberläufe, die so lang sind, daß sie in die Wasserschicht der jeweils folgenden Kammer eintauchen. Die Dampfstützen liegen zwischen ihnen und sind mit Hauben überdeckt, deren gezackter Rand in das Wasser eintaucht. Während letzteres von Kammer zu Kammer fließt, wird es von dem Dampfe, der unter dem Zackenrand der Hauben hervorquillt, kräftig aufgerührt und ausgekocht.

Der Dampf entsteht aus dem Wasser unten im Heizraum. Den Abschied der Kolonne bildet ein Rückfluhkühler, der einen Teil des Dampfes wieder niederschlägt und auf diese Weise den ammoniakhaltigen Dampf anreichert. Das Gaswasser kommt vom Hochbehälter, durchfließt den Vorwärmer und tritt dann oben in der Kolonne ein. Es wird nicht mit Kalkmilch versetzt, da der Kalk im Heizraum leicht festbrennen würde. Auf die Gewinnung des freien Ammoniak verzieht man das

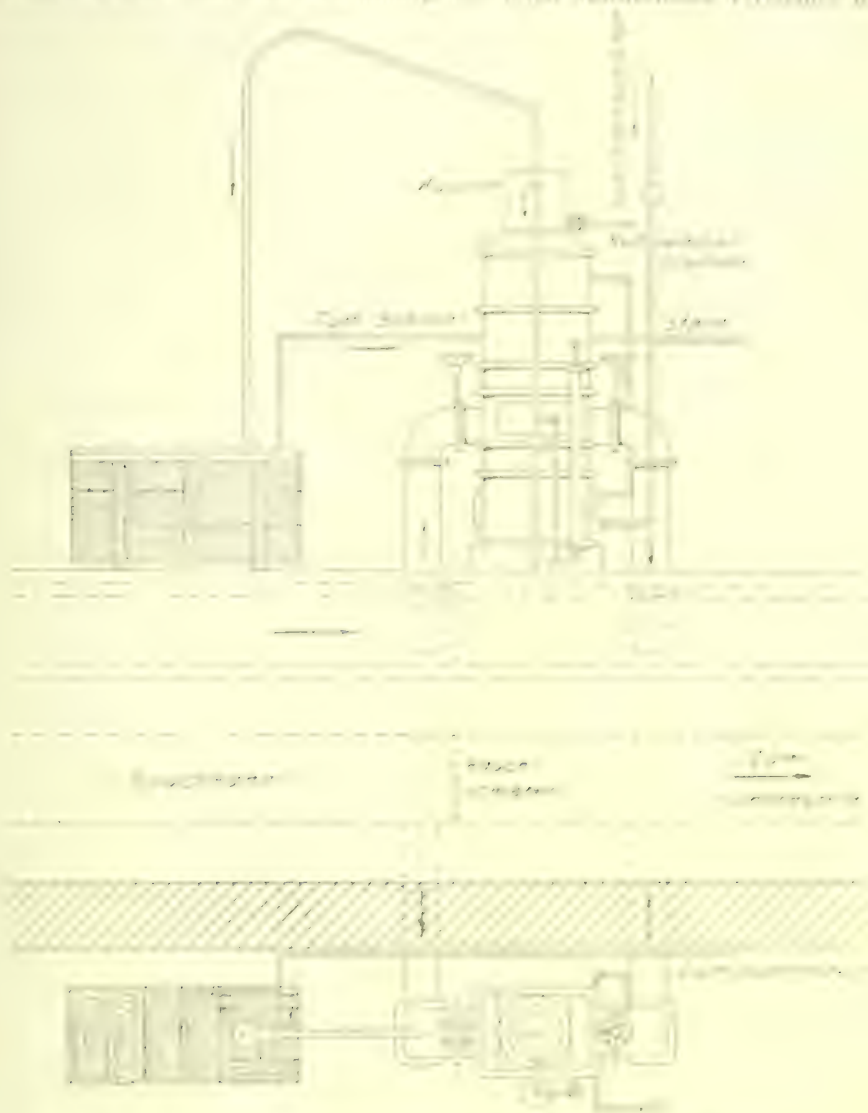


Abb. 125. Gaswasserdestillationsanlage mit Heizung durch Feuer.

In Abb. 127 sehen wir den Apparat an den Rauchgaskanal angeschlossen. Von letzterem führt ein Umgang durch die Kolonne, ein Rauchgaswäscher dient dazu, den Apparat in und außer Betrieb zu setzen. Der im Bilde dargestellte Holzkasten enthält Schwefelsäure, in welche die Dämpfe zur Darstellung von Sulfat angeliefert werden. Die Anlage ist nur für kleine Gaswerke bestimmt.

In größeren Betrieben arbeitet man nie mit unmittelbarer Feuerverwärmung, sondern stets mit Kesseldampf und kann dann auch das freie Ammoniak gewinnen. Die Abtreiber sind in dem Falle etwas anders gestaltet, wie Abb. 128 zeigt, die einen ge-

ähnlichen Apparat der *Bamag* wiedergibt. An Stelle des Heizraumes befinden sich zwei Kammern, von denen die untere sich durch besonders tiefe Tauchungen auszeichnet; der Sammelraum für das abgetriebene Wasser ist auf das kleinste Maß

beschränkt und der gewonnene Platz ebenfalls zur Unterbringung von zwei Kammern benutzt worden, so daß im ganzen acht Kammern in drei Abteilungen vorhanden sind. Das rohe Gaswasser fließt oben in die Kolonne ein, während sich der Dampfengang in dem Sammelraum, also zu unterst befindet. In die mittlere Abteilung mündet die Kalkmilchleitung ein. Die einzelnen Kammern oder Zellen werden durch Zwischenböden gebildet, die auf den Vorsprüngen der gußeisernen Ringe liegen, aus denen das Gehäuse zusammengesetzt ist. Auf der Mitte jedes Bodens ist eine Rippe aufgegossen, die den Boden in zwei Hälften scheidet und nur an der Wand einen Durchgang freiläßt.

Das in der Abbildung durch schwarze Pfeile gekennzeichnete Wasser tritt, gegebenenfalls vorgewärmt, in die oberste Zelle ein, fließt um die vordere Haube herum, geht durch den von der Gußrippe freigelassenen Raum zur andern Seite des Bodens, umfließt die hintere Haube und läuft zur nächsten Zelle über. Hier und

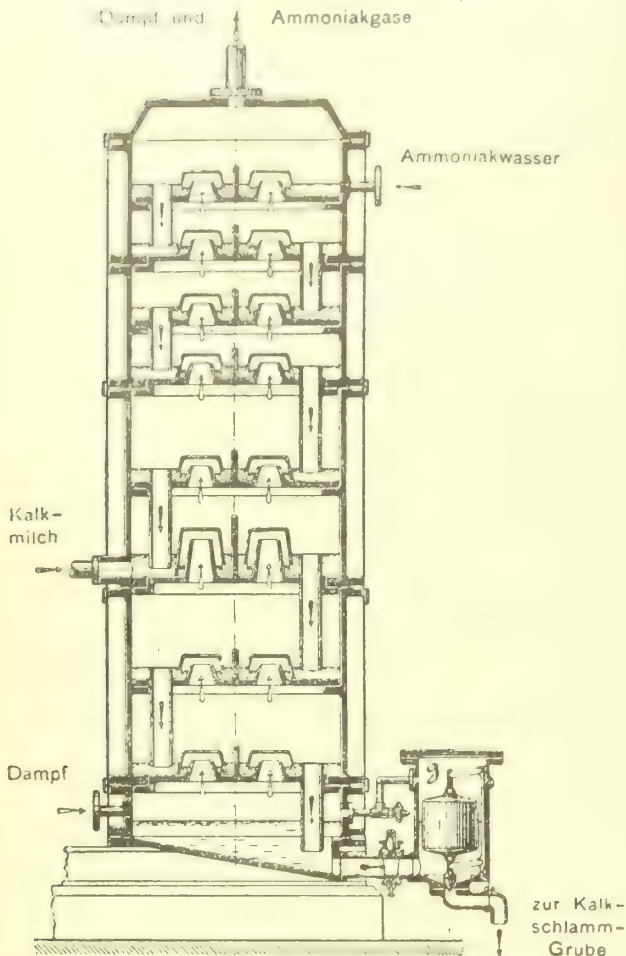


Abb. 128. Abtreibeapparat.

in den folgenden Zellen wiederholt sich dasselbe Spiel, doch wechselt, da die Überläufe gegeneinander versetzt sind, jedesmal die Richtung, so daß das Wasser im Zickzack die Kolonne durchfließt. In der obersten, aus vier Zellen bestehenden Abteilung wird das Wasser so stark ausgekocht, daß es seine flüchtigen Ammoniaksalze beim Überlauf in die zweite Abteilung bereits abgegeben hat. In der sechsten Zelle tritt nun die Kalkmilch hinzu und macht das gebundene Ammoniak frei, das nunmehr in der dritten Abteilung ausgetrieben wird. Aus dem Sammelbehälter fließt das ausgekochte „Abwasser“ durch ein Schwimmerventil ab. Es durchläuft einen Röhrenvorwärmer, Abb. 129, und wärmt in diesem das zu verarbeitende Gaswasser auf 70–80° vor.

Der Dampf, in Abb. 128 durch helle Pfeile gekennzeichnet, tritt seitlich in den Abwassersammelraum ein und geht durch die kurzen Dampfstutzen der Zellenböden unter fortwährender Durchbrechung der Wasserverschlüsse an den Zackenrändern der Hauben ununterbrochen aufwärts, belädt sich mit Ammoniak und führt dieses oben aus der Kolonne heraus. Er tritt zur teilweisen Entwässerung der Gase zunächst

in einen Rückflußkühler, Abb. 130, ein. Dieser besteht aus einem zylindrischen Gefäß, in das ein geteilter, ringförmiger Kühlzylinder eingesetzt ist. Das Dampfgemisch durchstreicht diesen Zylinder, während der Mantel von Gaswasser oder Reinwasser durchflossen wird. Den Grad der Rückflußkühlung regelt man durch Einstellung des Kühlwasserzulaufs. Das im Kühler verdichtete, an Ammoniak sehr reiche Wasser fließt in die oberste Zelle der Kolonne zurück.

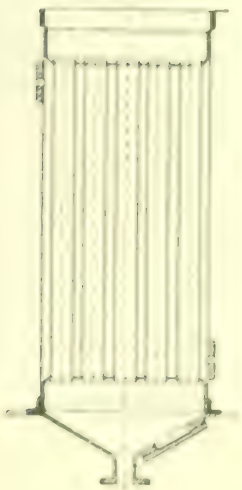


Abb. 129.

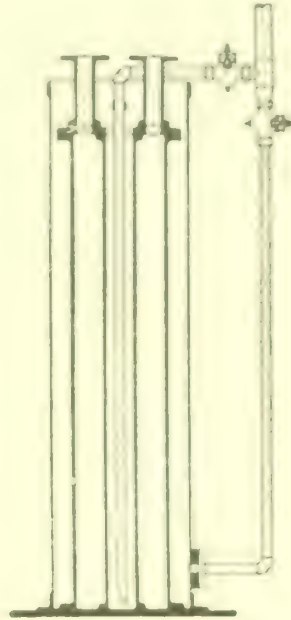


Abb. 130.

Der in dem Abtreiber herrschende Dampfdruck beträgt 0,1–0,3 kg/qcm. Die tägliche Leistung beträgt gewöhnlich 30 tsm Gaswasser mit 2,3–3%  $NH_3$ ; das Abwasser enthält nur noch etwa 0,005%  $NH_3$ .

Nicht immer pflegt man die drei Abteilungen der Kolonne übereinander zu bauen, sondern setzt auch häufig die Abteilung zum Austreiben des fixen Ammoniates neben die beiden anderen Abteilungen. Ein Beispiel für diese Anordnung ist der in Abb. 131 dargestellte Abtreiber von Kuryess, Laven. Bei ihm liegt das Zersetzungsgefäß für die fixen Salze natürlich unter dem Kohlensäureausscheider (s. S. 372), ist aber bedeutend tiefer als beim Ramagaparat, und kann für sich mit Dampf geheizt werden. Das mit Kalkmilch gemischte Wasser fließt in der dafür stehenden, sog. Kalkkolonne über, die in bekannter Weise mit Dampf geheizt wird und daher

Dampfraum mit dem Dampfraum des Mischgefäßes verbunden ist. In jeder Zelle des Abtreibers befinden sich zwei langgestreckte Hauben über den Dampfeinlässen, die nur an einer Seite offen und ausgezackt sind. Sie sind derart zu den Wasserumläufen angeordnet, daß das Wasser stets von außen nach innen fließen und über sie hinwegwallen muß, also zwangsläufig über die Dampfaustrittsstellen geführt

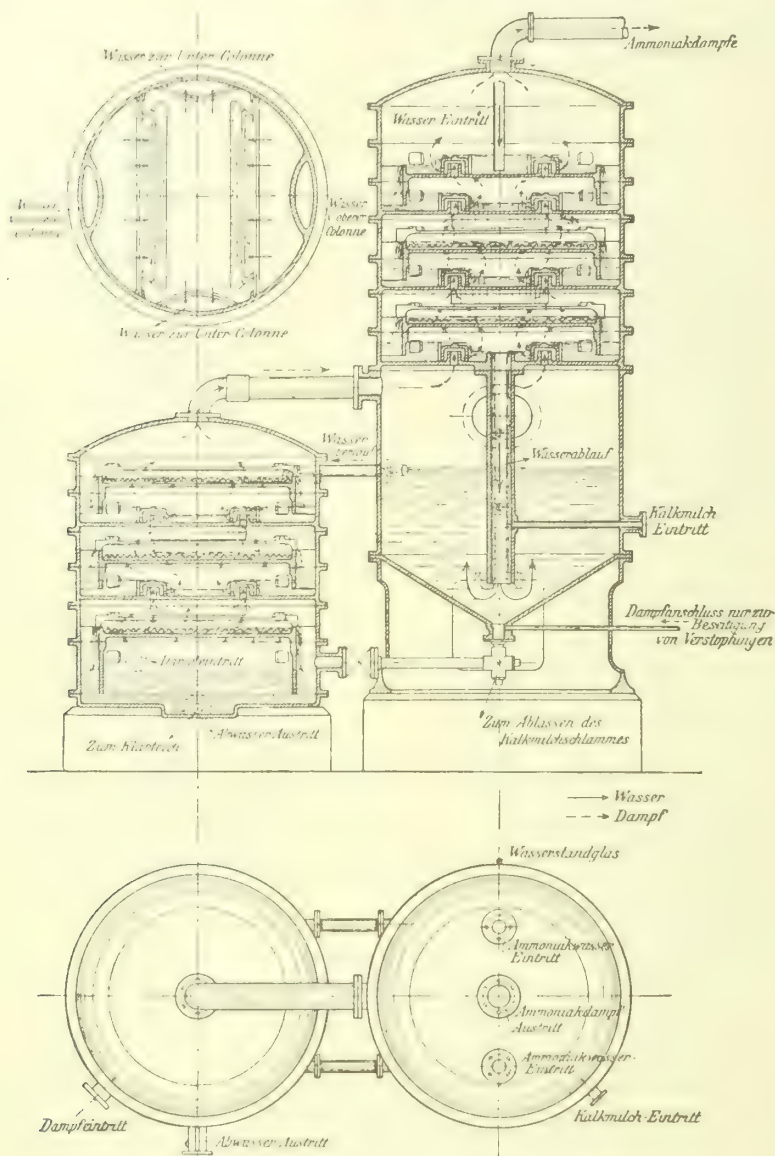


Abb. 131.

wird. Dadurch ergibt es sich von selbst, daß die Hauben zweier übereinander liegender Stellen sich stets kreuzen müssen und auch der Weg des Wassers kreuzförmig ist.

Die beiden beschriebenen Abtreiber sind keineswegs die einzigen ihrer Art, doch sind sie kennzeichnende Beispiele und überdies weit verbreitet. Die Zahl der Bauarten ist im übrigen sehr groß, bezüglich der wichtigeren von ihnen sei auf folgende Patente verwiesen: *D. R. P.* 121743, 124978, 140824, 150227, 150228, 151980, 153475, 165309, 169444, 185196, 188814, 194567, 200592, 204858, 205773, 217680.

Der Rückflußkühler zum Anreichern des Destillats kann unter gewöhnlichen Umständen nicht so stark ausgenutzt werden wie wünschenswert ist, da der hohe Kohlensäuregehalt der Dämpfe zur Bildung großer Mengen von Ammoniumcarbonaten und damit des Wassermangel zum Verstopfen der Kühler führt. Aus diesem Grunde sucht man sich im sog. Kohlensäureausscheider der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes zuvor zu entledigen, u. zw. durch vorgängiges Erhitzen des Gaswassers. Bei Temperaturen von mehr als  $50^\circ$  beginnen nämlich die Carbonate und Sulfide des Ammoniaks zu zerfallen, und dieser Zerfall ist bei  $96^\circ$  vollendet. HALL hat hiervon bereits in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts zur Reinigung des Gaswassers Gebrauch gemacht (*E. P.* 1369 [1868], 934 [1874], *J. G.* 1875, 90). Er wollte das gereinigte Gaswasser zum Reinigen des Gases benutzen, erzielte damit aber keinen dauernden Erfolg. SOLVAY (*J. G.* 1891, 130; *D. R. P.* 41500) bediente sich dieses Verfahrens als erster zum Reinigen des Gaswassers für die Destillation. Es wird heute allgemein in der Weise angeführt, daß man das Gaswasser eine besondere Kolonne üblicher Bauart durchfließen läßt und in ihre unterste Zelle so viel Dampf einleitet, daß unten etwa  $95^\circ$  herrschen, während das Wasser in der obersten Zelle fast kalt bleibt. Es gelingt dann, ohne nennenswerte Ammoniakverluste  $\frac{2}{3}$  der Kohlensäure und  $\frac{1}{2}$  des Schwefelwasserstoffes auszutreiben. Man ist imstande aus einem so vorbereiteten Gaswasser mit Hilfe des beschriebenen Abtreibeapparats durch entsprechende Rückflußkühlung ein Gaswasser mit 20–25%  $NH_3$  zu erzielen (s. PETERSEN, *J. G.* 1898, 69 ff.; BERTELSMANN, *Ch. V.* 9, 378 [1903]).

Der Verbrauch an Feuerung zum Abtreiben des Gaswassers richtet sich vorwiegend nach der Heizungsart und der Bauart des Abtreibers. Für unmittelbar beheizte Kesselapparate wurden diese Verhältnisse bereits auf S. 367 erörtert. Arbeitet der Kesselapparat unter Vorwärmung des Gaswassers mit Fremddampf, mit Rückflußkühlung und mittelbarer sowie unmittelbarer Dampfbeneizung, so sind nach PETERSEN (*J. G.* 1898, 69 ff.) für 1 cbm Gaswasser 570 kg Dampf erforderlich. Ältere Kolonnenapparate verbrauchen nach TIERHORN (*J. G.* 1896, 345) 350 kg Dampf, und bei den neueren Bauarten mit ausgiebiger Vorwärmung rechnet man 250–300 kg für 1 cbm Gaswasser. An Kalk sind für die gleiche Menge etwa 8 kg erforderlich. Man pflegt den Kalk zu Heilmann zu löscheln, treibt ihn durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite und läßt ihn in Gruben absitzen. Der feste Teil wird mit Wasser zu einer Milch von  $10^6$  Bz. angerührt und durch Kolbenpumpen mit Hand- oder Riemenantrieb in die Abtreiber gedrückt.

(Über die Zuführung der Kalkmilch s. KORDT, *J. G.* 1903, 375. KURTEN, *Glückauf* 1912, 1042, ferner die *D. R. P.* 164723, 165098, 226109).

### Die Erzeugung von verdichtetem Gaswasser.

Sie stellt die einfachste Art der Gaswasserverarbeitung dar, insofern man das gegebenenfalls rückgekühlte Destillat nur durch Kühlung zu verflüssigen braucht. Kesselapparate liefern, wie bereits auf S. 366 angegeben, Destillate von höchstens 12%  $NH_3$ -Gehalt, bei Abtreibern kann man jedoch 18–25%  $NH_3$  erreichen. Eine Anlage von JULIUS FRIEDICH, Berlin, zur Darstellung eines Wassers mit etwa 15%  $NH_3$  ist in Abb. 132 schematisch wiedergegeben. Sie besteht in der Hauptsache aus dem Abtreiber *k d f* mit der Kalkmilchpumpe *k*, dem Zellenkühler *e* und dem Sammelkühler *p*. Das rohe Gaswasser durchfließt, vom Hochbehälter kommend, den Wassermesser *u*, das Schwimmkugelvorröß *b*, den Skalaßahn *s* und einen Teil des Zellenkühlers *e*, in dem es die  $NH_3$ -Dämpfe kühlt und sich dabei verdichtet. Dann tritt es oben in die Kolonne *k* ein, wird dort von flüchtigen Ammoniaksalzen befreit,

... in *g* mit der von *k* kommenden Kalkmilch und wird in der Kolonne *f* völlig ausgekocht, um dann aus dem Sammelgefäß *e* durch das Schwimmventil *l* als Abwasser auszutreten.

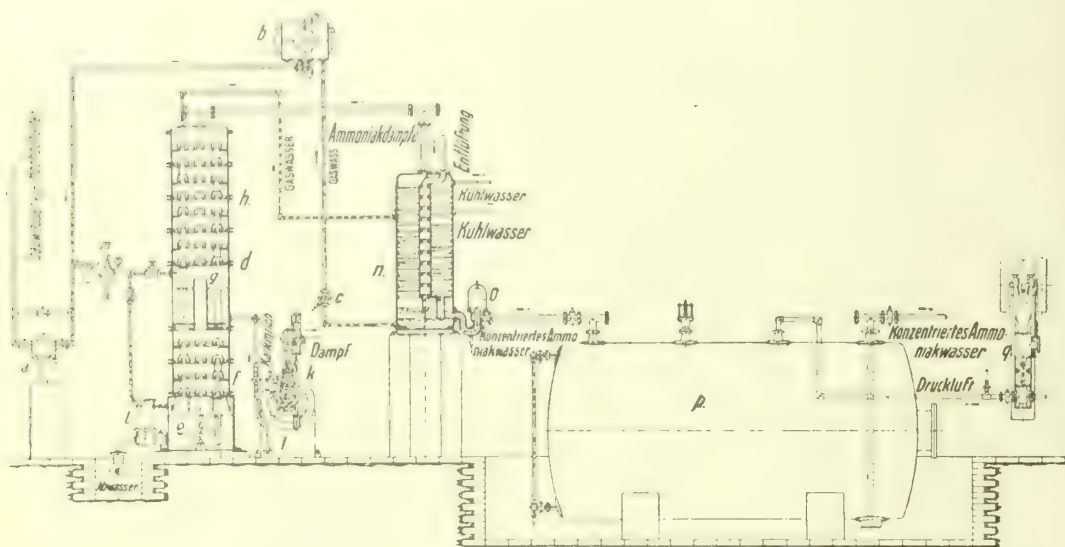


Abb. 132.

Der durch das Ventil *m* geregelte Dampf tritt an zwei Stellen, nämlich bei *e* und *g*, in den Abtreiber ein und entweicht aus der obersten Zelle in den

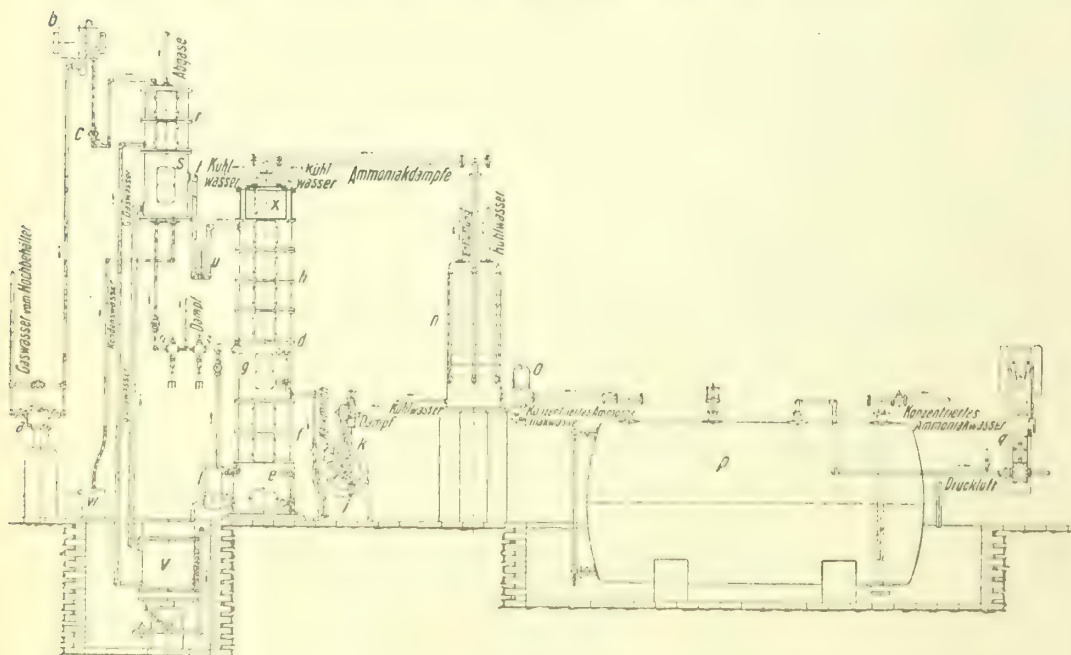


Abb. 133.

Kühler *n*. Hier wird er erst durch das vorzuwärmende Gaswasser, dann durch reines Wasser gekühlt und fließt als verdichtetes Gaswasser durch den sichtbaren Überlauf *o* in den Vorratsbehälter *p*. Aus diesem wird das Wasser durch Druckluft von

der Pumpe  $q$  in Kesselwagen zum Versand abgedrückt. Einen Rückflußkühler bedarf man bei Konzentrationen bis zu etwa 18% in dem verdichteten Gaswasser noch nicht.

Zur Erzeugung stärkeren Gaswassers von 20–25%  $NH_3$  muß man unbedingt die Kohlensäure aus dem Wasser oder den Dämpfen abcheiden, weil sonst der Schlußkühler durch Ammoniumcarbonate verstopft werden würde. Dadurch wird die Anlage etwas verwickelter, wie das Schema Abb. 133, ebenfalls von PINRSCH stammend, zeigt. Sie ähnelt der in Abb. 136 dargestellten, ist aber noch durch den Kohlensäurenscheider  $rs$ , den Rückflußkühler  $x$  und den Vorwärmer  $V$  ergänzt. Das Gaswasser fließt vom Hochbehälter aus durch  $abc$  in die obere Abteilung  $r$  der  $CO_2$ -Kolonne, wäscht hier das Ammoniak aus den Abgasen und durchläuft dann den Vorwärmer  $V$ , in dem es durch das heiße Abwasser des Abtreibers erhitzt wird. Nun tritt es in die Abteilung  $s$  der Kohlensäurekolonne ein, wird hier durch Frischdampf von  $CO_2$  und  $H_2S$  größtenteils befreit und durchfließt dann die Abtreiber  $h d f$ . Der Ammoniakdampf wird im Rückflußkühler  $x$  gekühlt, dann im Zellenkühler  $n$  verdichtet und sammelt sich als 25%iges Wasser im Behälter  $p$  (s. dazu *D. R. P.* 166747).

Statt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch Abspaltung in der Wärme auszuscheiden, kann man sie auch durch Waschen der heißen Ammoniakdämpfe mit Kalkmilch beseitigen. Die *Bamag*, Berlin, schaltet zu diesem Zwecke in den Weg der Dämpfe vom Rückflußkühler zum Zellenkühler einen Kalkmilchwascher (Abb. 134) ein. Sein zylindrisches, kegelförmig auslaufendes Gefäß enthält ein bis zum Boden reichendes mittleres Rohr, durch das die Ammoniakdämpfe eintreten, und ist mit Kegelflächen ausgestattet, die die Dämpfe zwingen, beim Aufstieg den (durch

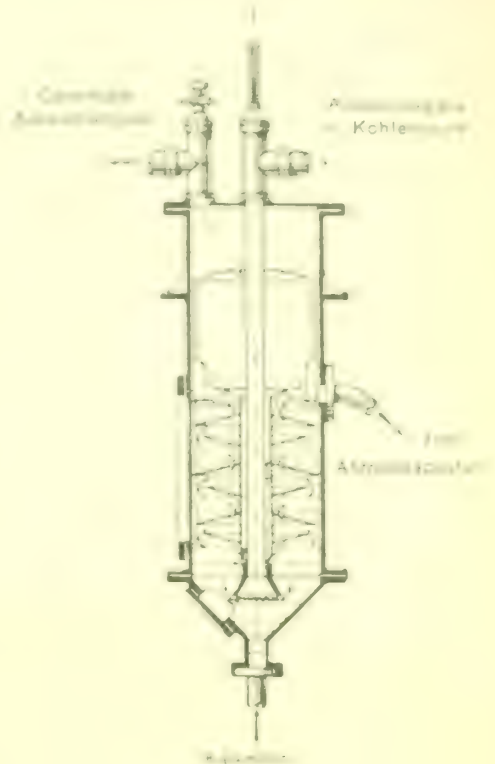


Abb. 134

Pfeile bezeichneten) Zickzackweg zu machen, bevor sie zum Auslaß gelangen. Die Kalkmilch wird von unten mit der Pumpe eingedrückt und fließt oben zum Kalkmilchgefäß des Abtreibers ab (s. dazu *D. R. P.* 86222 (1901) und 10421 (1944)).

Das verdichtete Gaswasser ist eine wasserhelle bis gelbliche Flüssigkeit von starkem Geruch nach  $NH_3$ , Pyridin und Schwefelammonium. An der Luft und am Lichte zerfällt es wie gewöhnliches Gaswasser nach. Infolge des wechselnden Gehalts an  $CO_2$  und  $H_2S$  kann man das reine Gaswasser nicht an  $NH_3$ -Bestimmung benutzen, sondern muß es zuvor durch Tinkturen aufklären. Das aufbereitete Gaswasser ist ein Halbfabrikat und wird an chemische und Düngemittelwerke abgegeben, die es als technische  $NH_3$ -Produkte verarbeiten.

#### Die Erzeugung von Salmiakgeist und verflüssigtem Ammoniak.

Da der Salmiakgeist eine Lösung seines Ammoniakgases in destilliertem Wasser ist, so geht man bei seiner Darstellung ebenso vor, wie bei der des verdichteten

Erzeugung von den ammoniakhaltigen Dämpfen des Abtreibers aus, beseitigt aus ihnen sämtliche Verunreinigungen einschließlich des Wassers und absorbiert das übriggebliebene Ammoniakgas. Man bedient sich zur Reinigung der Dämpfe der bereits beschriebenen Verfahren, nämlich der Beseitigung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  durch Füllen im Kohlensäureabscheider, ergänzt diese aber noch durch Waschen der Dämpfe mit Kalkmilch, durch Abscheiden des Wassers in Kühlern und durch Behandeln des trockenen Ammoniakgases mit Holzkohle und Paraffinöl zur Entfernung empyreumatischer Substanzen. Schließlich wäscht man es noch mit Natronlauge und bringt es dann zur Absorption.

Man stellt den Salmiakgeist sowohl im unterbrochenen Betrieb mit Kesselapparaten als auch im ununterbrochenen Betrieb mit Abtreibern dar. Eine Anlage der ersten Art hat PFEIFER in Magdeburg errichtet und (*J. G.* 1903, 1) beschrieben. Sie ist in Abb. 135 schematisch wiedergegeben. Der doppelwandige Kocher kann von drei Stellen aus mit Dampf versorgt werden; ein Einlaß im Mantel und im Boden dient der mittelbaren, ein gelochtes Spiralrohr, die Spinne, der unmittelbaren Heizung des Gaswassers. Man beschickt den Kocher mit 4 cbm Gaswasser und erwärmt dies durch mittelbaren Dampf auf  $100^\circ$ ; die Verbindung zum Rückflußkühler ist während dieses Anwärmens unterbrochen, die aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  neben wenig  $\text{NH}_3$  bestehenden Gase werden in das Rohwasser eingeleitet, um an dieses ihr Ammoniak abzugeben. Ist das Wasser  $100^\circ$  warm, so sperrt man die Leitung zum Rohwasser, öffnet die Verbindung mit dem Rückflußkühler, pumpt die berechnete Menge Kalkmilch in die Blase ein und kocht 5–5½ Stunden lang mit unmittelbarem Dampf aus.

Die Dämpfe gelangen erst in drei Zellen bekannter Bauart und werden in diesen vom Kühlerablauf und mitgerissener Kalkmilch getrennt, dann treten sie in den Röhrenrückflußkühler ein, der sie völlig von Wasser befreit. Der stark ammoniakhaltige Kühlerablauf entzieht ihnen überdies jede Spur von  $\text{H}_2\text{S}$ . Das trockene Ammoniakgas geht darauf zu den Holzkohlenfiltern, gibt an diese sein Empyreuma ab und wird schließlich noch mit 10% iger Natronlauge gewaschen, um von den letzten Spuren  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  befreit zu werden. Darauf läßt man es in drei miteinander verbundenen, gekühlten Kesselblechzylindern von destilliertem Wasser absorbieren. Diese Anlage verarbeitet in doppelter Schicht 10 cbm Gaswasser und liefert 700 kg Salmiakgeist mit 25%  $\text{NH}_3$ . Dafür verbraucht man 530 kg destilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  und 6700 kg Dampf. Der Koksverbrauch beträgt für 100 kg Salmiakgeist 191 kg. Die Holzkohlenfilter werden nach je 6 Wochen Betriebsdauer ausgedämpft, wobei man große Mengen  $\text{NH}_3$  wiedergewinnt, die Holzkohle glüht man aus und benutzt sie von neuem zur Absorption.

Eine Anlage von JULIUS PINTSCH zur ununterbrochenen Erzeugung von Salmiakgeist ist in Abb. 136 schematisch dargestellt. Das Gaswasser fließt vom Hochbehälter auf dem bekannten Wege *a b c* zum  $\text{CO}_2$ -Ausscheider *r s* und wird hier durch Frischdampf von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  befreit, dann tritt es abwechselnd in den einen und andern Kessel *f* ein, wird hier mit abgemessenen Mengen Kalkmilch durch Rührwerke gemischt und gelangt dann durch Pumpen auf den einteiligen Abtreiber *d*. Das abgetriebene Wasser sammelt sich in *e* und geht durch *l* zum Abfluß.

Der Ammoniakdampf tritt in den auf dem Abtreiber stehenden Rückflußkühler ein, wird dann im Wascher *h i* mit Natronlauge gewaschen, nochmals im Schlangenkühler *k* gut gekühlt, geht darauf durch die Holzkohlenfilter *o* und kommt nun in *p* zur Absorption.

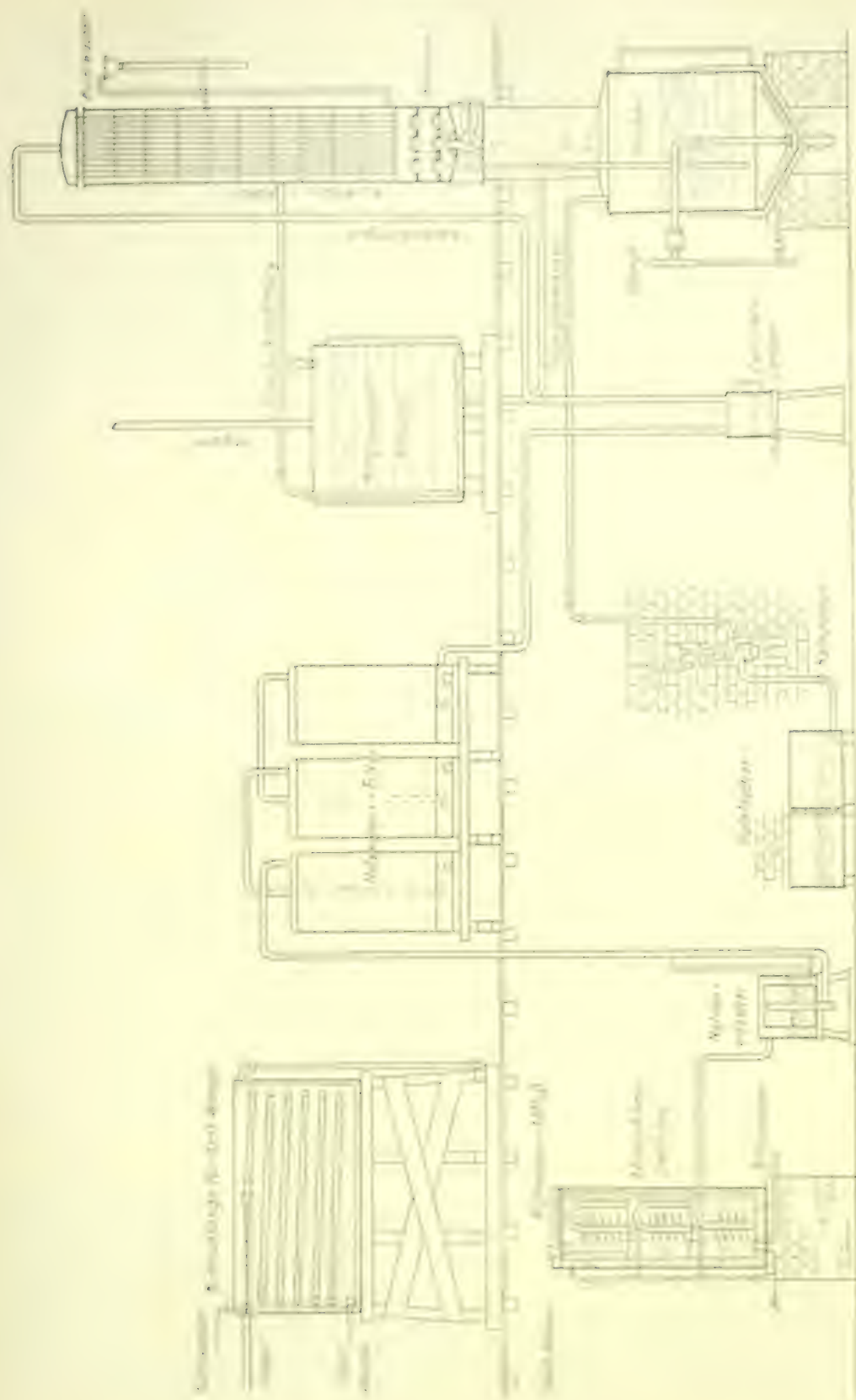


Abb. 139

Manche Firmen bauen vor den Natronwascher noch einen Paraffinölwascher ein (Karl Frankl, Bremen), um teerige und empyreumatische Stoffe schon vor dem Holzkohlenfilter möglichst zu entfernen.

Man verbraucht für 1 cbm Gaswasser und je 0,1 % fixes Ammoniak je 1,9 bis 2,0 kg ungelöschten Kalk mit 90 %  $\text{CaO}$ , für je 1 %  $\text{H}_2\text{S}$  5,5–6,4 kg, für je 1 %  $\text{CO}_2$  3,0–4,3 kg Kalk. Ferner erfordert 1 cbm Rohwasser 0,5 kg Paraffinöl, 0,5 kg technisches Ätznatron und 2 kg frisch geglühter Holzkohle. An Dampf wird nicht mehr gebraucht als bei der Erzeugung von verdichtetem Gaswasser, wenn man von der Menge, die für die Herstellung des destillierten  $\text{H}_2\text{O}$  nötig ist, absieht.

Hat man eiserne Gefäße zur Absorption des Ammoniaks benutzt, so erhält man technisch reinen Salmiakgeist, der am Licht gelblich wird. Für die Herstellung des chemisch reinen muß man kupferne, innen verzinnzte Gefäße oder noch besser Tongefäße zur Absorption benutzen. Auch das destillierte Wasser ist dann in Ton- oder Glasgefäßen zu sammeln und aufzubewahren.

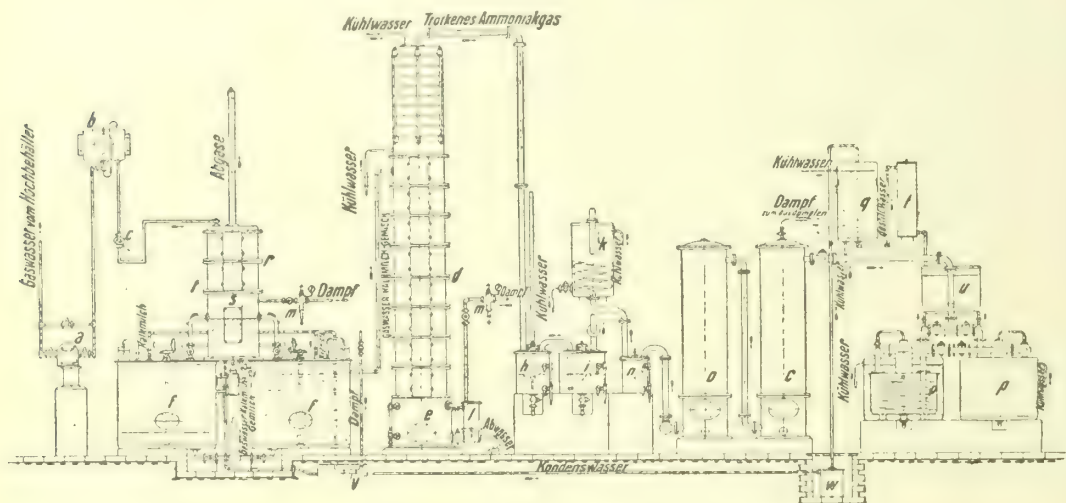


Abb. 136.

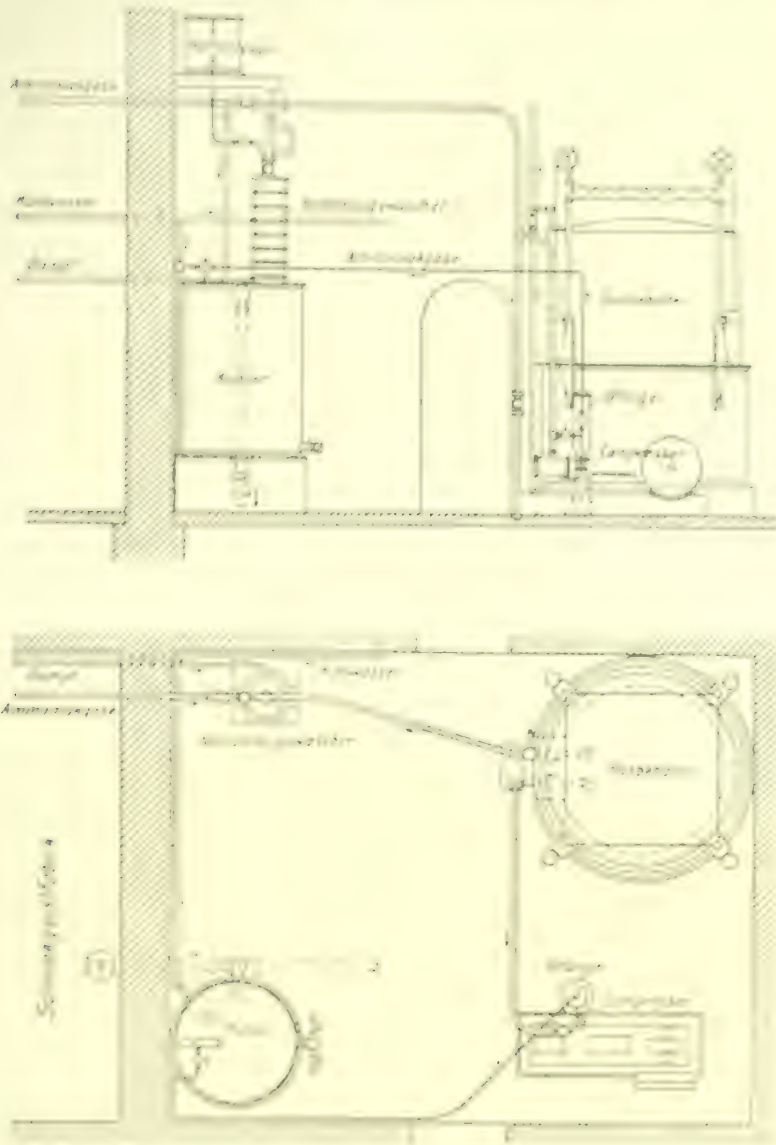
Der chemisch reine Salmiakgeist kommt in zwei Handelsmarken vor. Die eine enthält bei einer  $D$  von 0,91 25 %  $\text{NH}_3$ , die andere, der Eissalmiak, wiegt 0,882 und weist 35 %  $\text{NH}_3$  auf. Beide Sorten werden in Korbflaschen oder beiderseits verbleiten oder verzinnzten Eisenfässern aufbewahrt. Die Gefäße dürfen des etwa entwickelten Ammoniakgases wegen nie ganz gefüllt werden, man muß sie kühl lagern und vor der Sonnenbestrahlung schützen. Der Salmiakgeist soll frei von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Empyreuma sein und darf sich bei längerem Stehen im Sonnenlicht nicht färben.

Technischer Salmiakgeist kommt in den gleichen Marken wie der vorgenannte in den Handel. Er darf kein Chlor enthalten und muß wasserhell sein. Spuren von Verunreinigungen wie Eisen, Empyreuma u. s. w. sind zulässig.

Man verwendet den Salmiakgeist in der Pharmazie, chemischen Industrie, besonders der Farbenfabrikation, in der Textilindustrie, Tuchfabrikation, Bleicherei, Färberei u. s. w. Eissalmiak wird vornehmlich zur Erzeugung verflüssigten Ammoniaks für die Kälteindustrie benutzt.

Für die Herstellung reinen, verflüssigten Ammoniaks aus Gaswasser bedient man sich derselben Anlage wie zu der reinen Salmiakgeistes, muß sie jedoch durch Sammelbehälter und durch die Verdichtungsanlage ergänzen. Hinter die Holz-

Kohlenfilter schaltet man oft noch einen Natronlauge-Wascher oder einen mit ungelöschtem Kalk gefüllten Trockereinläß und läßt aus diesem das gereinigte und getrocknete Ammoniak in einen Gasbehälter von 10–15 cm Inhalt eintreten. Als Sperrflüssigkeit benutzt man bei diesem Behälter Mineralöl, am besten ein



A66 137

schweres Paraffinöl. Eine Anlage zur Erzeugung flüssigen Ammoniak, die in der Firma Kahl, Frank, Bremen, aufsteht, ist in Abb. 137 im Aufbau und Grundriss wiedergegeben. Sie schließt sich unmittelbar an die Salmiakgeistfabrik an, da sie von dieser das gereinigte Ammoniak bekommt. Diese Anordnung ist in der Praxis gebräuchlich, damit man je nach der Marktlage jederzeit das eine oder andere der beiden Erzeugnisse herstellen kann. Das von der Salmiakgeistfabrik kommende Ammoniak gelangt zunächst in den Natrium-

hingenwachen und wird dann im Gasbehälter gesammelt. Die Verdichtungs-  
pumpe saugt unmittelbar aus letzterem und drückt das verdichtete Gas in einen  
Wasserkühler, aus dem es unmittelbar in die bekannten Stahlflaschen abgefüllt wird.  
In manchen Fabriken läßt man das Ammoniak noch ein oder mehrere Male sich  
umleiten, wobei ein flüssiger Rückstand, Wasser, Alkohol, Pyridin, Benzol und  
andere organische Stoffe enthaltend, zurückbleibt. Es ist nicht allgemein gebräuchlich,  
Gasbehälter als Sammler anzuwenden, für kleinere Anlagen benutzt JULIUS PINTSCH  
z. B. ein oder mehrere geschlossene Vorratsgefäße, die dem Verdichter vorgelagert  
werden. Über die zum Verdichten dienenden Pumpen vgl. Gase, verflüssigte.

Das verdichtete Ammoniak ist wasserhell, leicht beweglich, von hohem  
Lichtbrechungsvermögen,  $D = 0,6362$ ,  $Kp_{760} = -33,7^\circ$ , Erstarrungsp.  $-75^\circ$ . Dampf-  
spannung nach BUNSEN:

bei $-33,7^\circ = 1$ kg/qcm
" $-5^\circ = 4$ " "
" $0^\circ = 4,8$ " "
" $10^\circ = 6,5$ " "
" $-20^\circ = 8,8$ " "

Die kritische Temperatur beträgt  $130,0^\circ$ ; der kritische Druck  $113,0$  *Atm.*

Nach LANGE (*Ch. Ind.* 1898, 191) ist

	bei $13-16,20$	$36,3-37,30$	$65-66^\circ$
Drucksteigerung für $1^\circ$ C . . . . .	17,5	16,0	12,5 <i>Atm.</i>
Zusammendrückbarkeitskoeffizient . . . . .	0,000128	0,000178	0,000304

Handelsammoniak enthielt nach v. STROMBECK (*Proc. Franklin Inst.* 21, VI, 92;  
*W. J.* 1892, 324) 96,934–99,792%  $NH_3$ , der Rest bestand aus Wasser, Ammonium-  
carbonat, Schmieröl, Alkohol, Aceton, Sand und  $Fe_2O_3$ ; (s. dazu LANGE und HERTZ,  
*Z. angew. Ch.* 1897, 224; URBAN, *W. J.* 1897, 443; ELLNAU und ENNIS, *Journ. Franklin*  
*Inst.* 145, 189, 280; LANGE und HEFFTER, *Ch. Ind.* 1898, 2; BUNTE und EITNER *J. G.*  
1897, 174).

Man benutzt das flüssige Ammoniak vornehmlich in der Kälteindustrie und  
an Stelle von Salmiakgeist in der Farbenindustrie, seit einigen Jahren wird es auch  
als Lösungsmittel für manche Stoffe verwendet (J. BRONN, Verflüssigtes Ammoniak  
als Lösungsmittel, Springer, Berlin 1905). Ferner dient es zur Herstellung von  
Natriumamid für die Cyanalkalifabrikation.

### Die Abfallstoffe der Gaswasserverarbeitung.

Bei der Gaswasserverarbeitung entstehen mehrere Abfallstoffe, die wegen ihres un-  
angenehmen Geruches und ihrer Giftigkeit gefahrlos beseitigt werden müssen. Der  
bezüglich der Menge größte Anteil von ihnen entfällt auf den Ablauf der Destillier-  
kolonnen, das Abwasser, eine trübe, gelbliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch  
nach Phenol und Schwefelverbindungen, die an der Luft stark nachdunkelt. Man  
klärt es zunächst vom Kalkschlamm, indem man es durch mehrere große Behälter,  
wie sie zur Klärung von Sielwässern gebräuchlich sind, fließen läßt. Es enthält dann  
noch Kalkschlammreste,  $Ca(CNS)_2$ ,  $CaS$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaS_2O_3$ , Phenol und  
einige andere organische Stoffe. Es ist ein ausgesprochenes Fischgift und darf daher  
nur in große Sielanlagen oder große, schnelllaufende Flüsse ohne weiteres abgelassen  
werden. In allen anderen Fällen muß man es erst kühlen und darauf mit Frisch-  
wasser auf das Fünfzehnfache verdünnen.

Der in den Klärbehältern abgesetzte Kalkschlamm besteht aus  $CaCO_3$  und  
 $CaS$  nebst  $Ca(CNS)_2$  und Phenolcalcium. Er riecht wie das Abwasser. Da er sich  
an der Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, muß man ihn vergraben.

Die beim Vorwärmen des Gaswassers und bei der Sulfatfabrikation entstehenden  
Abgase enthalten neben viel Wasserdampf vornehmlich  $CO_2$ ,  $H_2S$  und  $HCN$  und

sind ebenfalls giftig. Sie werden in gußeisernen Leitungen abgeführt, zur Abscheidung des Wassers gekühlt, dann in Kästen, die mit Gasreinigungsmasse beschickt sind, von  $H_2S$  befreit und endlich in eine Feuerung geleitet. In England verbrennt man sie nach dem Verfahren von CLAUS bei beschränkter Luftzufuhr über Kontaktmasse zu Wasser und Schwefel. Abb. 138 gibt einen Ofen zur Ausföhrung dieses Verfahrens wieder (nach LANGE KOHLER, Steinkohlenöfen und Ammoniak). Er ist ein zylindrischer Schachtöfen von 2,7–3 m Höhe und 7,5–9 m Durchmesser, der aus einem Eisenblechmantel mit 22 mm starkem Schamottefutter hergestellt ist. Die aus mehreren Stücken zusammengesetzte Decke wird von oben durch  $HH$  Balken  $ee$  und von innen durch Mauerpfeiler  $cc$  getragen und ist mit Explosionsventilen  $gg$  versehen. In Höhe von 0,6 m über dem Boden befindet sich ein von Tonblöcken  $aa$  getragener Rost aus Tonziegeln  $bb$ , auf dem zunächst eine 0,30 m hohe Schicht  $dd$  aus Ziegelbrocken und darüber eine ebenso hohe Schicht  $ff$  von Raseneisenerz in Stücken von etwa 25 mm Durchmesser liegt. Das Gemisch aus Abgas und Luft tritt oben ein und unten bei  $t$  aus.

Auf seinem Wege durch das glühende Raseneisenerz verbrennt es zu  $S$ -Dampf,  $H_2O$ -Dampf und  $N$ . Der  $S$ -Dampf wird teilweise, teils als Schwefelblume niedergeschlagen. Das entweichende Gas befreit man durch Waschen mit Wasser von  $SO_2$  und durch Rasenerz von unverbranntem Schwefelwasserstoff. Der CLAUS-Ofen von 7,5 m Durchmesser liefert wöchentlich 15–20 t  $S$ , man gewinnt aber nur 85 % der Gesamtmenge.



Abb. 138

VAN EENDHOVEN (D. R. P.

170554) will die Abgase vor der Verbrennung im CLAUS-Ofen

mit Eisenvitriollösung waschen, um aus ihnen Blausäure zu gewinnen

Man kann die Abgase auch bis zu  $SO_2$  verbrennen und dies, sofern es sich lohnt, zur Fabrikation von Schwefelsäure ausnutzen oder durch Einleiten in einen mit Wasser berieselten Kalksteinskrubber zur Herstellung von Calciumbisulfit verwenden.

Nach WILSON (E. P. 1546 [1901]) will man die Abgase mit überreichlichem Sauerstoff verflüßigen und heiß durch von Wasser berieselte, mit Bruch Eisen gefüllte Türme leiten, so daß eine Lösung von Ferrosulfat entsteht, die man krystallisieren läßt. Die Mutterlauge wird wieder zum Berieseln benutzt. Den letzten Turm füllt man mit Calciumcarbonat und berieselst ihn nur mit Wasser. Die entstehende Gaslösung ist ameisensäurehaltig und flüchtigt fort.

Die beim Kühlen der Abgase abgetriebene Flüssigkeit ist infolge ihres hohen Gehalts an Schwefelwasserstoff und Blausäure sehr giftig. Sie wird zweckmäßig dem rohen Gaseisenerz zugegeben, da ihre Menge nur gering ist.

Wirtschaftlichkeit, Statistik und Literatur des Ammoniakverfahrens

(Beilage)

**II. Synthetisches Ammoniak**

nach HABER.

Zu den wirtschaftlich bedeutungsvollsten Aufgaben, die in den letzten Jahrzehnten der chemischen Wissenschaft gestellt worden sind, gehört das Problem der Nutzbarmachung des Luftstickstoffes. Der ständig steigende Bedarf an gebundenem Stickstoff rückte die Gefahr, daß die reichen Salpeterlager Chiles sich erschöpfen könnten, in immer bedrohlichere Nähe und lenkte schließlich die Blicke der chemischen Forschung auf die unerschöpfliche Vorratskammer an Stickstoff, welche die Natur der Menschheit in geradezu verschwenderischer Fülle in der Luft zur Verfügung gestellt hat.

Die glänzenden Erfolge der norwegischen Erfinder BIRKELAND und EYDE sowie der deutschen SCHÖNHERR und PAULING, welche mit Hilfe gewaltiger elektrischer Lichtbögen den spröden Stickstoff zur Vereinigung mit dem Sauerstoff zwangen und damit das Problem der Luftoxydation seiner Lösung entgegenführten, ließen die Hoffnung rege werden, daß auch die Bindung des Stickstoffes an Wasserstoff, sei es direkt oder auf dem Umwege über organische resp. anorganische Zwischenprodukte, gelingen würde.

Wohl ließen die ungeheuren, über die ganze Erde verbreiteten Steinkohlengruben, welche eine schier unversiegbare Quelle zur Gewinnung von Ammoniak darstellen, die Lösung dieser Aufgabe nicht allzu dringend erscheinen, jedoch infolge des von Jahr zu Jahr größer werdenden Verbrauches an Ammoniak, namentlich zu Düngezwecken, erhielt die Frage nach der synthetischen Darstellung dieses Gases erhebliche wirtschaftliche Bedeutung; dies umsomehr, als die vom Betriebe der Gasanstalten und Kokereien abhängige Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak mit dem rapide wachsenden Bedarf kaum Schritt zu halten vermochte.

Wie gewaltig die Mengen Ammoniak sind, die jährlich vom Weltmarkte aufgenommen und im wesentlichen den Zwecken der Landwirtschaft dienstbar gemacht werden, geht daraus hervor, daß nach BERNTHSEN (*Z. angew. Ch.* **26**, 16 [1913]) im Jahre 1911 der Gesamtverbrauch an schwefelsaurem Ammoniak annähernd 1200000 t, entsprechend 310000 t Ammoniak im Werte von über 300 Mill. M. betrug, und daß der jährliche Mehrbedarf sich im Durchschnitt der Jahre 1908–1911 auf ungefähr 110000 t Ammoniumsulfat, entsprechend 28000 t Ammoniak, belief, die einen Wert von ungefähr 30 Mill. M. repräsentierten.

Drei Wege waren streng voneinander zu scheiden, auf denen eine Bindung des Stickstoffes an Wasserstoff möglich erschien.

1. Die Herstellung direkt aus den Elementen,
2. die Bildung von Nitriden und deren Zersetzung unter Ammoniakabspaltung,
3. die Gewinnung von Ammoniak aus synthetisch gewonnenen Cyaniden resp. Cyanamiden.

Das zuletzt genannte Verfahren, das mit den Namen FRANK-CARO dauernd verknüpft ist, fand als erstes seine technische Lösung. Das Calciumcyanamid, das aus Calciumcarbid im Großbetrieb seit einer Reihe von Jahren unter dem Namen Kalkstickstoff mit einem Gehalt von ungefähr 20% Stickstoff hergestellt wird, dient als Ausgangsmaterial zur Ammoniakdarstellung. Über seine Gewinnung und Eigenschaften s. unter Calciumcyanamid.

Die Synthese des Ammoniaks direkt aus den Elementen sowie die mit Hilfe der Nitride sind vor allem dank den genialen Untersuchungen und Arbeiten HABERS und SERPERS mit Erfolg durchgeführt worden. Das Nitridverfahren von SERPER beruht im wesentlichen auf der Zersetzung von Stickstoff-

aluminium in Ammoniak und Tonerde. Die Herstellung des Aluminiumnitrids geschieht in drehbaren elektrischen Widerstandöfen von gewaltigen Ausmessungen, in denen ein Tonerdekohlegemisch im Stickstoffstrom auf  $1600-1700^{\circ}$  erhitzt wird. Das Verfahren, welches unter Aluminiumnitrid eingehend beschrieben ist, hat sich sowohl für die Ammoniak- wie für die Aluminiumindustrie als bedeutungsvoll erweisen. Da der für die Nitridbildung erforderliche Kraftbedarf jedoch einen Aufwand von immerhin 1 KW.-St. für 60 g gebundenen Stickstoff erfordert, so ist der neue Prozeß mit Rücksicht auf seine Rentabilität an das Vorkommen billiger Naturkräfte gebunden.

Im Gegensatz hierzu kann die HABERSche Synthese der direkten Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak auch in den Ländern, die unter einem Mangel an geeigneten Wasserkraften zu leiden haben, mit wirtschaftlichem Nutzen in größtem Maßstabe durchgeführt werden.

Die Versuche zur Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen sind alt, und die Möglichkeit der Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff ist seit langen bekannt. Mit Hilfe des Induktionsfunken, unter dem Einfluß der direkten, wie dunklen elektrischen Entladung ist von zahlreichen Forschern — wie REGNAULT, FRANK, DEVILLE, BEUTHOLD, DONKIN, HERMANN, FRIDAY, NITHAKE, YOUNG, BOWEN und METTLER, BAUR, MÜLLER und GEISENBERGER u. a. — die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff festgestellt worden. Auf diesem Wege werden jedoch nur sehr geringe Mengen Ammoniak gewonnen, weil dieses Gas unter der Einwirkung des elektrischen Stromes schon bei geringen Konzentrationen dazu neigt, sich in seine Elemente zu spalten, so daß Bildung und Zerfall sich die Wage halten und schnell ein Gleichgewichtszustand zwischen Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak eintritt. Auch die Beimischung eines sauren Gases, z. B. Chlorwasserstoff zur Bindung des jeweils gebildeten Ammoniaks blieb ohne wesentlichen Einfluß auf die Ammoniakausbeuten. (DONATH und FRENZEL. Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes, 1907, S. 175 f.)

Nur kurz möge die große Zahl der Arbeiten gestreift werden, welche die Bildung von Ammoniak aus seinen Bestandteilen mit Hilfe von Überträgern, wie Platinschwamm, Holz, Torf, Natronkalk u. a. unter Atmosphärendruck zum Gegenstand haben. JOHNSON, WHIGG, BAKER, MULDER, LOEW, BARNES und WOOD, LIPSKY, DAYERT und MUKLAW, BILSTER, Mc. DERMOTT u. a. sind hier zu nennen. Besondere technische Bedeutung hat nur sehr wenigen der Untersuchungen zuzusprechen.

Auch die verschiedenen Verfahren von DR. WOLTERECK, zu deren Ausdeutung nach DONATH und FRENZEL (S. 186) englische Kapitalisten zusammenzutreten, scheinen bisher keine praktische Verwertung in Großbetrieb gefunden zu haben. WOLTERECK, der zuerst Stickstoff und wasserstoffhaltige Gase, welche mit Wasserdampf gesättigt waren, über erhitzte oxydische Katalysatoren leitete, änderte schließlich seine Arbeitsweise dahin ab, daß er ein Gemisch von Wasserdampf und Luft über erhitzten Torf streichen ließ. Ob wir es bei diesem Verfahren überhaupt mit einer direkten Synthese von Ammoniak aus den Elementen zu tun haben, ist fraglich. Der Prozeß von DE LAMBLICQ (*D. R. P.* 74274 und 78573), welcher die Elemente des Ammoniaks in Gegenwart von Kohlenmonoxyd resp. Kohlendioxyd und Wasserdampf der Einwirkung von Überträgern aussetzt, ist ebenfalls ohne technischen Erfolg geblieben.

Die außerordentlich geringe Neigung des Stickstoffes, sich bei gewöhnlichem Drucke und Temperatur mit Wasserstoff zu vereinigen, hat den Versuchen zur Ammoniakdarstellung die erheblichsten Schwierigkeiten. Durch die Erhöhung der

Temperatur ließ sich zwar aus theoretischen Gründen eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erwarten, jedoch standen der Anwendung dieses einfachen Hilfsmittels die Bedenken gegenüber, daß der Zerfall des Ammoniaks durch Hitze schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen beginnt.

RAYNEY und YOUNG haben sich bereits im Jahre 1884 mit der Spaltung des Ammoniakgases in seine Elemente mit Hilfe der Energiezufuhr in Gestalt von Wärme beschäftigt, und PERMAN (*Ch. N.* **90**, 13, 182 [1904]; *Proc. R. Soc.* **76**, 167) beobachtete im Jahre 1904 die wichtige Tatsache, daß die Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks von der Anwesenheit katalytisch wirkender Substanzen stark abhängig sei.

Das Ergebnis aller Untersuchungen – über welche in dem bereits erwähnten Werke von DONATH und FRENZEL eingehend berichtet worden ist – ließ die Überzeugung reifen, daß eine direkte Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes zur Ammoniakgewinnung keine große Aussicht auf eine erfolgreiche Durchführung böte.

Zur Lösung des Problems der technischen synthetischen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen bedurfte es erst der Hilfsmittel, welche die moderne physikalische Chemie dem Forscher in die Hand gab. Das große Verdienst, als erster nach streng wissenschaftlichen Methoden die Bedingungen, betreffend die Bildung und den Zerfall des Ammoniaks eingehend untersucht zu haben, gebührt HABER. Gemeinsam mit VAN OORDT stellte sich HABER im Jahre 1904 (*Z. anorg. Ch.* **43**, 111; **44**, 341; **47**, 42) die Aufgabe, das Ammoniakgleichgewicht für bestimmte Temperaturen und gegebenen Druck festzulegen. Die erfolgreiche Durchführung dieser Versuche wurde durch die bereits erwähnte Passivität des Stickstoffes bei gewöhnlicher Temperatur sowie durch die Unbeständigkeit des Ammoniaks bei erhöhter Temperatur wesentlich erschwert. Bei der leichten Zersetzlichkeit des Ammoniakgases bereits bei dunkler Rotglut genügen zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichtes schon Spuren von Ammoniak. Die mit peinlichster Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen HABERS ergaben, daß bei Temperaturen von 1000° und Normaldruck von 1000 T. Ammoniak noch nicht 0,2 T. existenzfähig sind. Um eine schnellere Einstellung des Ammoniakgleichgewichtes zu erreichen, benutzte HABER eine Reihe von Überträgern, von denen das Eisen, Calcium, Nickel und Mangan die günstigste Wirkung zeigten. Die den Versuchen dienende Apparatur bestand im Prinzip aus zwei hintereinander geschalteten, elektrisch heizbaren Rohren, die mit dem Katalysator beschickt waren. Ein gleichmäßiger, langsamer Strom reinen Ammoniaks wurde bei genau eingehaltenen Temperaturen durch das erste Rohr geleitet, die nicht zersetzte Menge Ammoniak titrimetrisch bestimmt und das übrigbleibende Stickstoffwasserstoffgemenge, welches die stöchiometrische Zusammensetzung des Ammoniaks zeigte, im zweiten Rohre von neuem der gleichen Temperatur ausgesetzt. Entsprach das hierbei gebildete Ammoniak der im ersten Rohre nicht zersetzten Gasmenge, so waren die Werte über das Ammoniakgleichgewicht sowohl von der Bildungs-, als auch von der Zersetzungsseite aus mit hinreichender Genauigkeit ermittelt. HABER und VAN OORDT fanden, daß die Gleichgewichtslage auch bei tieferen Temperaturen stets sehr ungünstig bleibt, so daß die genannten Forscher zu der Überzeugung gelangten, daß ein praktischer Erfolg zur synthetischen Herstellung von Ammoniak selbst bei Verwendung gut wirkender Überträger unter gewöhnlichem Drucke nur dann erzielt werden könnte, wenn die Temperatur nicht wesentlich über 300° steige.

NERNST, der im Jahre 1907 mit JOSI (*Z. Elektrochem.* **13**, 521; **14**, 373; *Z. anorgan. Ch.* **57**, 414) eingehende Versuche über das Ammoniakgleichgewicht durch-

führte, arbeitete bei diesen Untersuchungen unter erhöhtem Drucke, weil nach dem Massenwirkungsgesetz durch die Magerung des Druckes höhere Ammoniakkonzentrationen sowie schneller Einstellung des Gleichgewichtes zu erwarten wären. Es gelang ihm, auf diese Weise bei  $74-700^{\circ}$  und 50 Atm. Druck mit Mangan als Katalysator Ammoniakkonzentrationen bis 0,9 Vol.-% im Stickstoff-Wasserstoffgemenge zu erreichen. Trotzdem hielt NERNST auf Grund der für das Gleichgewicht bestimmten Zahlen die technische Durchführbarkeit der Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen für sehr unwahrscheinlich.

Der völligen Klärung der wackligen Frage nach dem Ammoniakgleichgewicht diente die von HABER und LE ROSSIGNOL (*B. 40, 3143, Z. Elektrochem. 14, 161, 513*) in den Jahren 1907/08 bei erhöhtem Drucke durchgeführte Bestimmung. Den unmittelbaren Anlaß zu diesen Untersuchungen gaben die zum Teil recht erheblichen Differenzen zwischen den Arbeitsergebnissen von NERNST und JOSE sowie denen von HABER und VAN OORDT. Als Katalysatoren wurden Eisen, Chrom, Nickel, Mangan benutzt.

Ungeachtet der nur geringen Aussichten zur technischen Lösung des Ammoniakproblems arbeiteten HABER und LE ROSSIGNOL, später unterstützt und gefördert durch das Interesse, das die BASF ihren Arbeiten entgegenbrachte, an der Lösung des Ammoniakproblems weiter.

Im Jahre 1909 erfolgten die ersten Patentanmeldungen, betreffend die Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen. Durch Anwendung sehr hoher Drucke von weit über 100 Atm. war es gelungen, selbst bei ungünstig wirkenden Katalysatoren praktisch verwertbare Ammoniakmengen zu erhalten. Das D. R. P. 238450 schützt ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei Drucken von über 100, zweckmäßig 200 Atm. Nach diesem Patent werden bei umgekehrtem 170 Atm. Druck und einer Temperatur von  $650-700^{\circ}$  unter Verwendung von Eisen als Katalysator Ammoniakkonzentrationen von ungefähr 2 Vol.-% im Stickstoff-Wasserstoffgemenge gewonnen. Der Ausbau der HABERschen Synthese führte zu einem durch das D. R. P. 235421 der BASF geschützten Kombinationsverfahren, nach welchem die technische Darstellung des Ammoniaks aus seinen Elementen durchführbar ist, „wenn man das Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff im Raumverhältnis 1 : 3 unter dauerndem Drucke kontinuierlich abwechselnd der katalytischen Ammoniakbildung bei höherer Temperatur und der Ammoniakentziehung durch Absorption oder Kondensation bei niedriger Temperatur unterwirft und dafür sorgt, daß die Wärme der ammoniakhaltigen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird“. Die patentrechtliche Schilderung (*D. P. 17951* [1909]) gestaltet in anschaulicher Weise einen Cyclus, über die im D. R. P. 235421 und Schutz gestellte Arbeitsweise.

Später durchgeführte Untersuchungen der (BASF D. R. P. 252275) ergaben, daß bei Verwendung besonders günstig wirkender Katalysatoren, mit deren Hilfe relativ hohe Ammoniakkonzentrationen erzielt werden, die Wärmerückgewinnung nicht mehr notwendig ist, auch die dauernde Aufrechterhaltung des Druckes innerhalb des Apparates bildet auf Grund neuerer Erfahrungen kein unbedingtes Erfordernis für die technische Durchführbarkeit der Ammoniaksynthese. Diese Feststellungen waren wenigstens so als die natürliche Folge der fortschreitenden Entwicklung des neuen Verfahrens angesehen werden können, für die technische Ausbildung der Ammoniaksynthese insoweit von Bedeutung, als dadurch der an und für sich bereits mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpfte Bau einer größeren Anlage wesentlich erleichtert wurde.

## Ammoniak.

Die Anwendung von Wärmegraden von 500–700° gemeinsam mit Drucken bis zu 200 *Atm.* war in der Technik bis dahin nicht bekannt. Das *E. P.* 17951 [1900] enthält eine ausführliche Beschreibung des Weges, auf dem es ermöglicht wurde, nahezu gefahrlos unter den zur Ammoniakbildung unerläßlichen Bedingungen, wie hoher Temperatur und gewaltigen Drucken, zu arbeiten. Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist Gegenstand einer später zurückgezogenen *D. P. a.* 45523, IV/12 g (1910) von KUNIMIM & Co. Berlin. Nach dieser Anmeldung wird die Gefahr des Aufreißens der Gefäße dadurch beseitigt, daß der unter Druck stehende, hoch erhitzte innere Reaktionsraum mit einem unter gleichem Drucke befindlichen Gasmantel umgeben wird, dessen äußere druckfeste Hülle auf geeignete Weise gekühlt wird. Das von innen und außen unter gleichem Drucke stehende, hoch erhitzte Reaktionsgefäß und das drucktragende kalt gehaltene Mantelrohr bieten so die Gewähr für ein sicheres Arbeiten, welches ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln mit beträchtlichen Gefahren verbunden wäre (s. Ofen, Abb. 139).

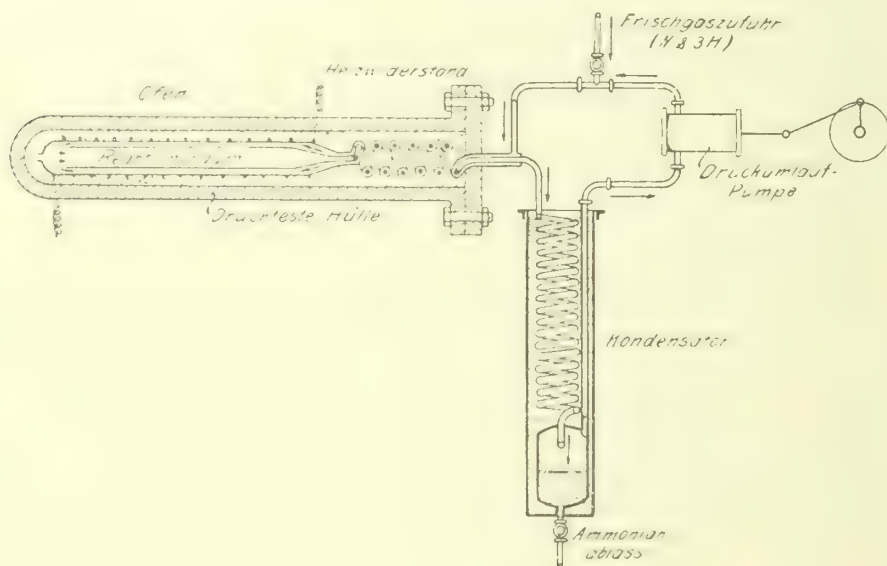


Abb. 139.

Während der technische Ausbau der neuen Synthese in erfolgreicher Weise gefördert wurde, nahmen auch die Untersuchungen über die Wirkungsweise der Katalysatoren ihren Fortgang.

HABER hatte gefunden, daß die Eigenschaft, die Bildung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff zu beschleunigen, nicht nur von der Höhe des Druckes und der angewandten Temperatur abhängig ist, sondern daß es Metallverbindungen gibt, die in ganz besonderer Weise befähigt sind, als Katalysatoren in positivem, d. h. ammoniakbildendem Sinne zu wirken. HABER stellte fest, daß namentlich dem Osmium (*D. R. P.* 223408) in hohem Maße die Fähigkeit zukommt, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu fördern. Bei Dunkelrotglut und Drucken von 175 *Atm.* wurden leicht Ammoniakkonzentrationen von 8 Vol.-% erreicht. Eingehende Mitteilungen über die katalytische Wirkung dieses Edelmetalles geben HABER und LE ROSSIGNOL in ihrem Bericht „Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen“ (*Z. Elektrochem.* 19, 69 [1913]). Der nur geringe Weltvorrat an Osmium, welcher eine Verwendung in größeren Mengen zu Zwecken der Ammoniaksynthese ausschloß, gab Veranlassung, nach einem zweiten, ähnlich

wirkenden, jedoch leichter zugänglichen Überträger zu fassen. Im Urin resp. seinen Stickstoffverbindungen (D. R. P. 229126) wurde für solche benutzt. Bei ca. 580° und 190 *Atm.* Druck wurden im strömenden Stickstoffwasserstoffgemisch bis zu 7 Vol.-% Ammoniak festgestellt. Nach den in der *Z. f. Elektrochemie* von Hansen d. d. gemachten Mitteilungen stieg bei geringer Coagulationszeit, ca. 500° und 125 *Atm.* Druck die Ammoniakkonzentration bis auf 11,9 Vol.-%.

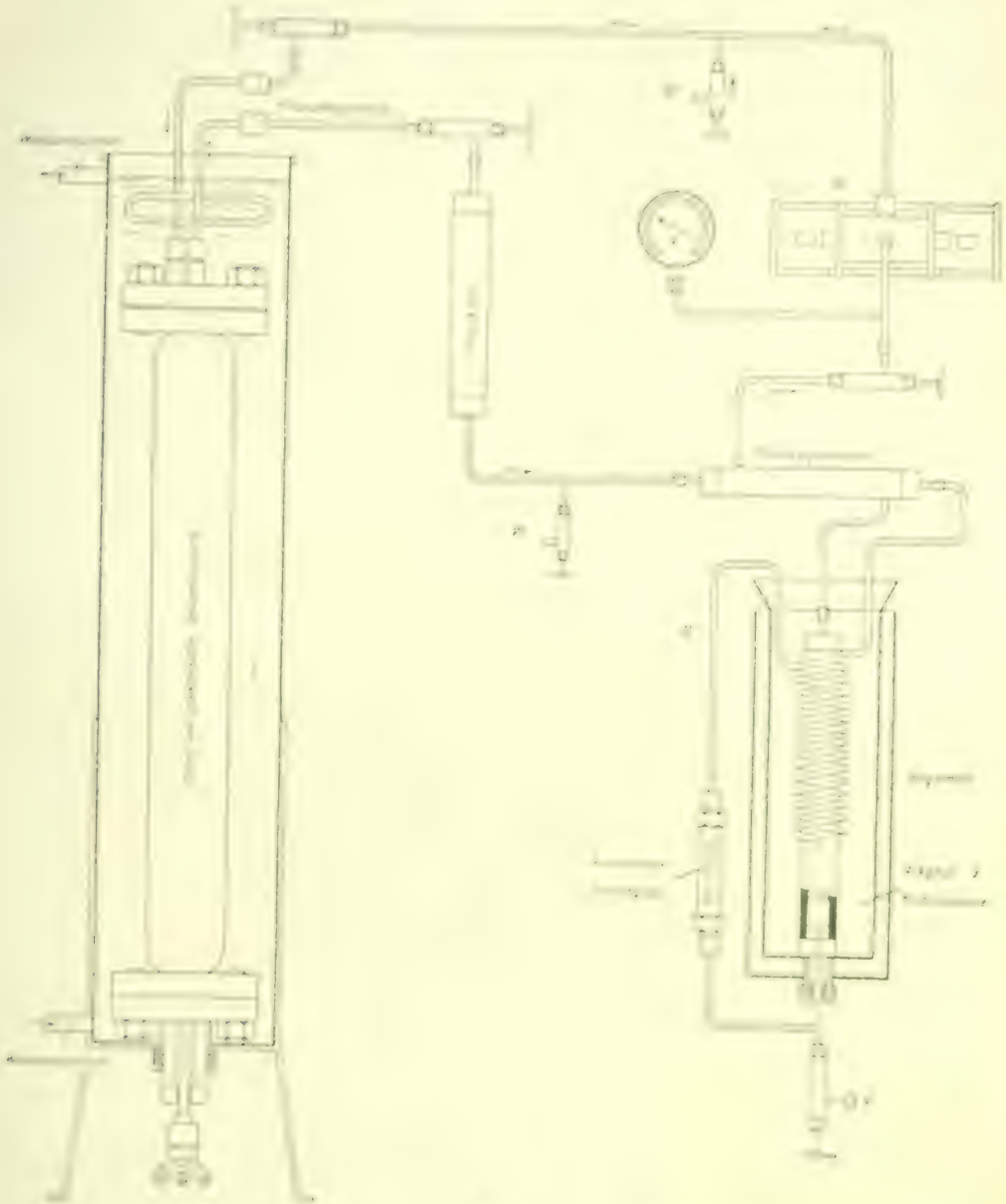


Abb. 126.

Diese Arbeitsergebnisse, gemeinschaftlich mit den inzwischen beim Bacc Druck- und -lösungs-Apparate gesammelten Erfahrungen, ließen die Grundlage für eine minutiöse Ausnutzung der synthetischen Ammoniakdarstellung gesichert erscheinen, und am 18. März 1910 führte Hansen in Karlsruhe anlässlich eines Vortrages im Naturwissenschaftlichen Verein das neue Verfahren praktisch zum ersten Male vor.

Die zur Demonstration benutzte kleine Versuchsanlage besteht — wie aus Abb. 140 ersichtlich — aus der Ammoniakbildungskammer 1, dem Verflüssiger mit Heisswasserwanne und Ammoniakfängerglas 2, der Hochdruckumlaufpumpe 3, der Hochdruckpumpe 4 und dem Ammoniakablaß 5. Der Probehahn 6 gestattet, jederzeit den Ammoniakgehalt im Gasreaktionsgemisch festzustellen.

Um die Ausbildung der HABERSchen Synthese für den Großbetrieb machte sich in hervorragender Weise die *BASF* verdient. Dabei waren Schwierigkeiten von ungewöhnlicher Größe zu überwinden. Es galt Apparate zu bauen, die bezüglich Durchfestigkeit und Betriebssicherheit den höchsten Anforderungen genügen mußten. Dazu kam, daß das Eisen, welches das zum Baue gegebene Material war, bei hohen Temperaturen und Drucken von den Reaktionsgasen nicht nur chemisch verändert wird, sondern auch namentlich für Wasserstoff stark durchlässig ist. Das bereits weiter oben erwähnte Prinzip der hoch erhitzten, innen und außen unter gleichem Drucke stehenden und somit drucklosen Reaktionswandung und des drucktragenden kalten Mantelrohres fand hier seine praktische Anwendung. Die Übelstände, die sich beim Arbeiten mit Wasserstoff unter Druck und bei hohen Temperaturen dadurch bemerkbar machen, daß das Gas die Gefäßwände chemisch verändert und so ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung herabmindert, hat die *BASF* (*D. R. P.* 254571) in der Weise zu vermeiden gesucht, daß sie die heiße, drucktragende, mit Verstärkungen versehene Gefäßwand aus chemisch gegen Wasserstoff möglichst widerstandsfähigem Stoff herstellt und dafür sorgt, daß der durch die Wandung diffundierende Wasserstoff, ohne großen Widerstand zu finden, entweichen kann. Nach dem *D. R. P.* 256296 (*Zus.* zu 254571) kann das Reaktionsgefäß auch aus einem gegen Wasserstoff zwar mehr oder weniger durchlässigen, jedoch chemisch nicht widerstandsfähigen Material gefertigt werden. So führte die mit peinlichster Beobachtung auch der scheinbar nebensächlichsten Erscheinungen verbundene mustergültige Bearbeitung aller für die technische Durchführung der Ammoniaksynthese möglicherweise wichtigen Momente durch die *BASF* dazu, daß in kurzer Zeit das neue Verfahren aus dem engen Rahmen eines Versuchsbetriebes herauswuchs und sich zu einer achtungsgebietenden und machtvollen Handhabe der modernen Technik gestaltete.

Große Sorgfalt erforderte die Entfernung von Sauerstoff aus der Apparatur sowie den Reaktionsgasen, da unter erhöhtem Drucke bereits bei verhältnismäßig geringem Sauerstoffgehalt Explosionsgefahren vorhanden sind.

Besonders eingehend widmeten sich die *BASF* und ihre Mitarbeiter dem Studium der Katalysatoren. Durch geeignete Zusätze zu den Metallen der Eisen-Gruppe gelang es, die Wirkung von an sich wenig geeigneten Überträgern wesentlich zu erhöhen. Als solche Hilfsmittel (Aktivatoren) kommen nach dem *D. R. P.* 249447 Oxyde, Hydroxyde, Salze oder sonstige Verbindungen der Alkalien oder alkalischen Erden oder Erdmetalle in Betracht. Schon 1 % und weniger dieser Fremdstoffe genügen, um selbst solche Katalysatoren, die ohne diese Beimengung zur Ammoniakbildung ungeeignet sind, zu guten Vermittlern zu machen. In dem *D. R. P.* 258140 wird der Bereich des soeben angeführten Patentes auf solche Beimengungen ausgedehnt, die frei von Selen, Schwefel, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor u. a. sind. Auch Metalle wirken unter Umständen günstig, jedoch sind mit Wasserstoff reduzierbare, niedrig schmelzende Metalle, wie Blei, Zink, Zinn, Wismut sowie ihre Verbindungen als Aktivierungsmittel ungeeignet. Als vorteilhaft erwies sich ein vorhergehendes oxydierendes Schmelzen von Kontaktmetall und Hilfsstoff

(*D. R. P.* 254437). Derart zubereitete Kontaktkörpern wegen nach der Reduktion eine hohe und andauernd vorzügliche Wirksamkeit.

Breschius (1.2) führt die starke Aktivierung darauf zurück, „daß die Beimengungen beim Erhitzen sich in dem hoch erhitzten Metalloxyd lösen bzw. fein verteilen und daß hierdurch bei der nachherigen Reduktion ein im übrigen kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, welches ein Durchdringen ihrer Oberfläche und damit ihre katalytischen Eigenschaften in wesentlicher Weise verhindert“ (vgl. auch *D. R. P.* 254437).

Die *D. P. a. B.* 60406 (28) gibt an, daß nicht nur die Metalle der Eisengruppe, sondern auch jede andere vor Katalyse des Ammoniaks inaktive Kontaktkörper durch Alkalisierung in ihrer Wirksamkeit gefördert wird. In sehr gutem Widerspruch zu diesen Feststellungen steht die Erkenntnis, daß völlig reines Eisen (*D. R. P.* 247892, *BASF*) außerordentlich gute katalytische Eigenschaften besitzt, sofern es bei niederen Temperaturen, die zweckmäßig nicht über  $600^{\circ}$  liegen, aus seinen Verbindungen hergestellt wird. Vorhergehendes Erhitzen auf diese Temperatur in Gegenwart oxydierender Substanzen, z. B. Sauerstoff, soll auch in diesem Falle von Vorteil sein. Erfolgt jedoch die Herstellung des Eisenkatalysators mit Hilfe von überschüssigem Ammoniak, so ist die Temperatur nicht an die für die Reduktion mit Wasserstoff gesetzte obere Grenze von  $600^{\circ}$  gebunden (*D. R. P.* 259871). Die Reduktionstemperatur von  $600^{\circ}$  kann auch dann überschritten werden, ohne die katalytische Wirksamkeit des Überträgers wesentlich zu beeinflussen, wenn der Eisen oder die Eisenverbindung vor der Behandlung mit Wasserstoff selbst oxydiert wird und die Reduktion schnell erfolgt (*D. R. P.* 259702, *BASF*).

Bei Verwendung von Eisen oder anderen Metallen als Katalysatoren, deren Oxyde mit Wasserstoff reduzierbar sind, hat es sich nach den Angaben der *BASF* im *D. R. P.* 259871 als vorteilhaft erwiesen, das Gasgemisch vom Wasser und wasserbildenden Beimengungen zu befreien.

Einen ausgezeichnet wirkenden Überträger hat die *BASF* ferner in dem zur Eisengruppe gehörigen Molybdän resp. seinen Stickstoffverbindungen (*D. R. P.* 246377) gefunden. Die Gewinnung des Kontaktkörpers geschieht nach dem *D. R. P.* 246454 aus den Metalloxydstickstoffverbindungen, die in Gegenwart reduzierender Gase mit Stickstoff zweckmäßig unter Druck bei erhöhter Temperatur behandelt werden.

Eine Reihe weiterer Verfahren über die Verwendung und Herstellung von Katalysatoren aus Molybdän und Molybdänverbindungen sei hier kurz erwähnt. Im *D. R. P.* 250377 wird die zeitlich getrennte Reduktion und Stickstoffierung der Molybdänstickstoffverbindungen unter Schutz gestellt. Die Behandlung mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Drucke bei Temperaturen bis zu  $1000^{\circ}$  ist Gegenstand des *D. R. P.* 250645, und durch das *D. R. P.* 250649 wird festgestellt, daß die Gewinnung der Molybdänstickstoffverbindungen bei Gegenwart von Katalysatoren wesentlich erleichtert wird.

Um Mangan mit Erfolg bei der Verflüchtigung von Stickstoff und Wasserstoff gebrauchen zu können, ist nach dem *D. R. P.* 254090 die vollständige Befreiung des Reaktionsgemisches von Sauerstoff in freier oder gebundener Form erforderlich. Die Stickstoff-Gewinnung des Nitrogen-Parks soll im Sinne (*D. R. P.* 250085, vgl. auch *Mitrosov F. P.* 430605) einen Vermittler enthalten, der bereits bei  $200^{\circ}$  die Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff inschmelzen soll. Auch das Lithium soll bei der Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen gute katalytische Fähigkeiten zeigen. Die Carbide des seltenen Erises üben mit und ohne Zusatz von Alkalien nach dem Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 254673) ebenfalls einen

gewaltigen Einfluß auf die Ammoniakbildungsgeschwindigkeit aus. Schon HABER und LE ROUX (Z. Elektrochem. 19, 65) haben die Leistungsfähigkeit von Cer und seinen Gruppenverwandten als Katalysatoren erkannt. Aus neuerer Zeit ist eine Anmeldung von KUNHEIM & Co., Berlin, hervorzuheben, nach der Cernitrid und seine Legierungen in hervorragender Weise zur Bildung von Ammoniak befähigt sind. Bei Drucken weit unterhalb 100 *Atm.* und kaum beginnender Rotglut liefert nach der D. P. a. K. 51732/12g hergestelltes Cernitrid bereits technisch verwertbare Ammoniakkonzentrationen.

Von Bedeutung für die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen scheint auch die katalytische Wirkung des Wolframs zu sein. Die BASF (D. R. P. 259647), HABER (D. R. P. 259906 und 260756), die SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES NITRURES (D. R. P. 254934) und MATIGNON (F. P. 430595) besitzen Verfahren, nach denen die Bindung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak in Gegenwart von fein verteiltem Wolfram resp. Wolframnitrin in zufriedenstellender Weise erfolgt. Geradezu glänzende katalytische Wirksamkeit besitzt nach dem D. R. P. 252997 das Ruthenium. Ammoniakkonzentrationen von 11–12 Vol.-% lassen sich nach den Angaben des genannten Patentes schon unterhalb 100 *Atm.* Druck und 450° erreichen, während Osmium z. B. bei 150 *Atm.* nur 8 Vol.-% gibt. Leider ist das Vorkommen dieses dem Osmium nahestehenden Metalles derart geringfügig, daß an eine Ausnutzung seiner Fähigkeiten im Großbetriebe nicht zu denken ist.

Von der beträchtlichen Anzahl wirksamer Kontaktkörper scheint nur das Eisen bei der fabrikmäßigen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen, die einzig von der BASF betrieben wird, Verwendung gefunden zu haben. Doch stehen der Industrie auch im Cer, Wolfram und Molybdän Überträger zur Verfügung, deren Benutzung gute Aussichten auf Erfolg bietet.

Von erheblicher Bedeutung für die technische Lösung des Problems der Ammoniaksynthese war die von der BASF gewonnene Erkenntnis, daß gewisse Verunreinigungen der Reaktionsgase (D. R. P. 254344) sowie der Katalysatoren (D. P. a. 58694, IV/12k) die Bildung des Ammoniaks ungünstig zu beeinflussen, ja sogar völlig zu verhindern vermögen. Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen und Kohlenoxyd erwiesen sich als gefährliche Reaktionsgifte, die schon in kleinsten Mengen den synthetischen Prozeß hemmten und die Überträger unbrauchbar machten, gleichgültig ob sie sich in dem Stickstoffwasserstoffgemenge oder als Beimengung im Katalysator befanden. Selbst die aus den eisernen Zuleitungen stammenden Verunreinigungen oder die Spuren von Schmieröl, welche bei der Kompression die Gase verunreinigten, übten eine nachteilige Einwirkung aus. Die Befreiung der Reaktionsgase von ihren schädlichen Beimengungen bereitete erhebliche Schwierigkeiten, zumal selbst elektrolytisch gewonnener Wasserstoff nicht immer sämtlichen Ansprüchen genügte und einer peinlichen Nachreinigung unterworfen werden mußte. Vorteilhaft wird die Entfernung der Kontaktgifte aus den Gasgemischen durch Filtrieren, Waschen, Trocknen und darauffolgendes Leiten über Alkali- oder Erdalkali-Metalle erreicht. Jedenfalls empfiehlt es sich, die Gase, bevor sie in den eigentlichen Reaktionsraum treten, bei erhöhter Temperatur über einen dem jeweiligen Katalysator chemisch verwandten Reiniger zu schicken. Die vergifteten Kontaktkörper lassen sich in vielen Fällen durch Oxydation bei hohen Temperaturen oder Zuschläge von Basen oder basisch wirkenden Salzen und nachfolgende Reduktion entgiften.

In neuester Zeit scheint auch die BASF (D. R. P. 260010, 260992 und D. P. a. B 62275, IV/12k) durch abwechselndes Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff

unter Druck über erhitzte, zur Hydrazin- und Nitrilbildung-bekürzte Katalysatoren gute Resultate erzielt zu haben. HANKE und andere Forscher (Kausg. *D. R. P.* 181657) hatten bereits früher Versuche in dieser Richtung angestellt, ohne jedoch mehr als Spuren Ammoniak zu gewinnen. Die Angaben von LIPSKI (*Z. Elektrochem.* 15, 189 [1909]), der durch abwechselndes Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über Ce-hydrazin und Cernitrid bei erhöhter Temperatur günstige Ergebnisse bezüglich der Ammoniakbildung erzielt haben will, erwiesen sich nach den Feststellungen von HANKE (*Z. Elektrochem.* 19, 54 [1913]) sowie der eingehenden Nachprüfung durch den Verfasser dieses Kapitels als irrtümlich. Auch DAFERT und MIKLAUZ (*M.* 33, 911 [1912]) und BILLIET (NEDWY-Festschrift, Halle 1912, 58) waren nicht imstande, die Erfolge, die LIPSKI erzielt haben will, zu bestätigen.

Von außerordentlicher Wichtigkeit für die technische Durchführung der Ammoniaksynthese ist der Weg, den die BASF eingeschlagen hat, um den Ammoniakbildungsraum auf die zur Reaktion unbedingt erforderliche Temperatur zu erhitzen. Die Anordnung einer besonderen Heizanlage verursacht nämlich mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit der üblichen Konstruktionsmaterialien beträchtliche technische Schwierigkeiten. Die BASF fand nun (*D. R. P.* 298770), daß die bei der Bildung des Ammoniaks aus seinen Elementen freiz werdende Wärmemenge in vielen Fällen hinreicht, zumal wenn mit Wärmeregeneration gearbeitet wird, um die zum Verlauf der Reaktion nötige Anzahl Calorien zu liefern. Die Inbetriebsetzung des Verfahrens, wofür naturgemäß die Apparatur auf eine bestimmte Temperatur erhitzen werden muß, erfolgt bei Verwendung solcher Katalysatoren, die durch Wasserstoff reduzierbar sind, z. B. Eisen, Wolfram, Molybdän, in einfacher Weise derart, daß Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase im Kontaktapparat verbrannt werden. Auch die im Dauerbetrieb unvermeidlichen Temperaturschwankungen lassen sich ohne Mühe dadurch ausgleichen, daß dem unter Druck umlaufenden Stickstoffwasserstoffgemisch vor seinem Eintritt in den heißen Kontakttraum Luft zugeführt wird. Abgesehen von den durch Vermeidung einer Heizanlage erzielten konstruktiven Erleichterungen, bietet diese Arbeitsweise den großen Vorteil, daß zur Bildung des Ammoniaks keine andere Kraft erforderlich ist als die, mit deren Hilfe die Gase auf den zur Erreichung hoher Ammoniakkonzentrationen erwünschten starken Druck geprellt werden. Die Kosten für Ammoniak werden dadurch nahezu unabhängig vom dem zur Ammoniaksynthese aus den Elementen erforderlichen geringen Kraftbedarf. Theoretisch beträgt der zur Kompression der Reaktionsgase auf 150 Atm Druck benötigte Kraftaufwand nach den Angaben von HANKE (*Ch. Ztg.* 37, 564 [1913]) für 1 kg gebundenen Stickstoffes nicht viel über  $\frac{1}{2}$  kWh St. und für die Kosten des Verfahrens ist im wesentlichen der Preis des Wasserstoffes entscheidend. Es gerät sich damit zu den Verfahren der Stickstoffbindung, die auf Grund ihres erheblichen Kraftbedarfes auf das Vorkommen billiger Wasserkraften gebunden sind, ein neues Verfahren, das auch in den Gebieten, in denen ein Mangel an geeigneten Naturkräften ist, mit wirtschaftlichem Nutzen durchgeführt werden kann.

Von wesentlicher Bedeutung für die Rentabilität des neuen Verfahrens war preiswerte Herstellung von Stickstoff und Wasserstoff. Auch diese Frage ist von der beteiligten Industrie glücklich gelöst worden. So ist es der BASF durch Ausbau des Caro-Lippert-Verfahrens gelungen, den Wasserstoff in der erforderlichen reinen Form aus Kohle und Wasserdampf zu gewinnen. Der Herstellungspreis soll noch nicht 10 Pfg. pro Liter betragen. Der Stickstoff wird aus stickstoffiger Luft durch Fraktionierung gewonnen. (Für Einzelheiten vgl. Lippert, Hüssiger, Lippert, komprimierter Stickstoff, Wasserstoff.)

Die erfolgreiche Bearbeitung des technischen Problems durch die *BASF* von den verschiedenen Gesichtspunkten aus hat dazu geführt, daß für die synthetische Herstellung von Ammoniak aus den Elementen sichere Grundlagen für einen zuverlässigen Dauerbetrieb geschaffen wurden. Die große Versuchsanlage der *BASF* in Ludwigshafen zur Gewinnung von Ammoniak aus seinen Bestandteilen hat den Betrieb eröffnet, und ihre Produkte spielen nach kaum halbjähriger Einführung auf dem Markte des verflüssigten Ammoniaks bereits eine ausschlaggebende Rolle. Die Gewinnung des Ammoniaks erfolgt zumeist direkt in verflüssigter Form, jedoch soll nach den Mitteilungen von HABER (Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 26. April 1913) noch im Jahre 1913 in Oppau bei Ludwigshafen eine zweite größere Fabrik zur Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak in Betrieb gesetzt werden. Diese Fabrik war auch Ende 1913 bereits in voller Tätigkeit. Die Produktion der der *BASF* gehörenden Gesamtanlage in Oppau zur synthetischen Gewinnung von Ammoniak aus seinen Elementen soll nach unverbürgten und wahrscheinlich zu hoch gegriffenen Angaben der Tagespresse ungefähr 60000 t Ammoniumsulfat jährlich betragen (O. SERPEK, *Ch. Ztg.* **37**, 1197 [1913], schätzt die Produktion nur auf 30000 t).

Das nach dem HABERSchen Verfahren von der *BASF* hergestellte flüssige Ammoniak wird bereits in Deutschland in Kesselwagen befördert. Das synthetische flüssige Ammoniak dürfte bestimmt in Bälde das aus Gaswasser gewonnene Produkt vollständig verdrängt haben, da sein Gesteuerungspreis ein bedeutend niedrigerer ist.

Die Kosten für den Bau einer Ammoniakfabrik nach HABER sind außerordentlich hoch, zumal mit Rücksicht auf die Rentabilität der Anlage die Herstellung von Wasserstoff und Stickstoff im größten Maßstabe an Ort und Stelle erforderlich ist. Wenn auch zuverlässige Mitteilungen über die Höhe des investierten Kapitals nicht zu erfahren sind, so ist es doch sicher, daß die *BASF* in dem neuen Unternehmen Werte von vielen Millionen Mark angelegt hat.

**Literatur:** A. BERNTHSEN, Die synthetische Gewinnung des Ammoniaks. Vortrag auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angew. Chemie zu New York am 11. September 1912 (*Z. angew. Ch.* **26**, 10 [1913]). – DONATH und FRENZEL, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes. Deuticke, Leipzig, 1907. – DONATH und INDRA, Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Enke, Stuttgart, 1913. – H. GROSSMANN, Die Stickstofffrage. Berlin 1911. – F. HABER, Die Vereinigung des elementaren Stickstoffes mit Sauerstoff und Wasserstoff. Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin am 26. April 1913. – V. HÖBLING, Neuere Verfahren der Ammoniakindustrie, Vortrag im Österreichischen Ingenieur- und Architekten-Verein am 8. März 1912 (*Öst. Ch. Ztg.* **15**, 114). – K. KAISER, Der Luftstickstoff und seine Verwendung, 1910. – WILH. KOCHMANN, Deutscher Salpeter. Berlin 1913. – G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. II. Braunschweig, 1812. – WILH. RABUS, Kritische Betrachtungen zur Stickstofffrage. Fischer, Jena 1907. – LEOP. SPIEGEL, Der Stickstoff. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. E. Herre.

**Ammoniaksoda** s. Natriumverbindungen.

**Ammonite** s. Schlagwettersichere Sprengstoffe unter Explosivstoffe.

**Ammoniumverbindungen.**

**1. Ammoniumacetat**, s. Essigsäure.

**2. Ammoniumchlorid.** Das Chlorammonium, der Salmiak, wird fast ausschließlich aus Gaswasser, bzw. Destillaten desselben, selten aus Ammoniumsalzen durch wechselseitige Umsetzung dargestellt. Anfänglich pflegte man das gewöhnliche Gaswasser, den Wascherablauf, mit Salzsäure zu sättigen, ließ die teerigen Bestandteile absitzen, filtrierte die Salzlösung und dampfte sie zur Krystallisation ein. Der Brennstoffverbrauch war jedoch sehr groß, daher man dazu überging, verdichtetes Gaswasser (s. S. 372) mit starker Salzsäure zu sättigen und die Lösung zur Krystallisation einzuengen. Dies

Verfahren ist noch heute gebräuchlich. Um das kitzige Schäumen bei der Neutralisation zu vermeiden, verdichtet man das Gaswasser unter vorwärtiger Ausscheidung von  $H_2S$  und  $CO_2$  durch Vorwärmung (S. 174). Verwendet man mit Wasser mit 17%  $NH_3$  und eine Säure mit 13%  $HCl$ , so braucht man für 100 kg verdichtetes Gaswasser 110,6 kg Salzsäure und erhält 210,6 kg Lösung mit 53,5 kg  $NH_4Cl$ , also mit 25,4% Salmiak. Eine solche Lösung ist nahezu gesättigt und braucht zur Krystallisation nur wenig eingedunstet zu werden.

HILGENSTOCK (LUNGE-KÜHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak, Bd. II, 402) beschreibt eine Salmiakfabrik von F. BENDEL in Magdeburg-Sudenburg an Hand der Abb. 141 und 142, in denen bedeuten: 1. Vorratsgefäß für Gaswasser; 2. Gaswasserzuflußregler; 3.  $CO_2$ -Ausscheider; 4. Abtreiber; 5. Kalkmilchzersetzer; 6. Konzentrationskühler; 7. Ablaufglocke; 8. Glscheider; 9. Auffangegefäß; 10. Vorratsgefäß für verdichtetes Gaswasser; 11. Vorratsgefäß für  $HCl$ ; 12. Sättigungsbottiche; 13. Mischgefäß; 14. Konzentrationsbottiche; 15. Filterbottiche; 16. Krystallisatoren; 17. Abtropfbühne; 18. Schleuder; 19. Darre; 20. Skrubber; 21. Skrubervorlage; 22. Pumpen; 23. Dampfmaschine; 24. Kalkmilchbereiter. Das verdichtete Gaswasser und die Salzsäure werden gleichzeitig in dünnem Strahl in die säurefest ausgekleideten Pitchpinebottiche (12), die mit Steinzeugrührwerk versehen sind, eingeleitet. Die ammoniumchloridhaltigen Dämpfe werden im Steinzeugskrubber (20) mit Wasser gewaschen, das man immer wieder benutzt, bis es sich genügend angereichert hat, dann kommt es in das Mischgefäß. Die Salmiaklösung läßt man absitzen, bringt sie in das Mischgefäß (13), setzt die Mutterlauge von den Krystallisatoren ab und pumpt das Ganze mit einem Dampfstrahlgebläse in die Konzentrationsbottiche, die ebenfalls aus Pitchpine bestehen und mit säurefesten Steinen ausgekleidet sind. Hier wird sie mit indirekten Dämpfen in gaffelartiger Schlange eingegengt, bis sie bei  $100^\circ$  mit Salmiak gesättigt ist. Die Dämpfe wäscht man in einem Kalkwasser mit Wasser, da sie Pyridin enthalten und stinkt, das riechen. Die eingegengte Lösung läßt man kurze Zeit absitzen, filtriert sie durch



Abb. 141

Leinwand und Knochenkohle in den heizbaren Pitchpinebottichen 15 und läßt sie in den Bottichen 16 an eingehängten Holzstäben krystallisieren. Nach 5–6 Tagen wird die Mutterlauge abgezogen und in den Betrieb zurückgegeben. Die Salmiakkrystalle schleudert man in 18 und darft sie in 19 auf glasierten Tonplatten. Die

Ware wird dann in Holzfässern zum Versand gebracht. In den Salmiakfabriken muß man Eisenkonstruktion vermeiden, da das Eisen durch die Dämpfe angegriffen wird. Man benutzt statt dessen entweder Holz oder Eisenbeton. Die Salzsäure wird in Steingutgefäßen oder in Holzkästen, die mit Guttapercha ausgekleidet sind, aufbewahrt.

K. FRANKE, Bremen, empfiehlt, Salmiak aus Gaswasser dadurch darzustellen, daß man die aus dem Abtreiber kommenden Ammoniakdämpfe, nachdem sie einen Rückflußkühler passiert haben, in Salzsäure  $D\ 1,1$ , die sich in einem Steinguttrog befindet, eintreten läßt. Die Abgase behandelt man wie die der Sulfatfabrikation. Die gesättigte Lösung enthält etwa 25 % Salmiak und wird in bleiausgekleideten Holzkästen von 5–6  $qm$  Grundfläche und 0,5  $m$  Tiefe mit indirektem Dampfe in einer Bleischlange eingengt, bis sich an ihrer Oberfläche eine Salzhaut bildet. Dann läßt man sie in die Krystallisierpfanne ab, die aus Mauerwerk besteht, mit Blei verkleidet ist und durch Rauchgase oder Dampf ge-

heizt werden kann. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf eine Abtropfbühne geschöpft, abgeschleudert und ebenso wie Sulfat gelagert. Die Mutterlauge läßt man dauernd in die Krystallisierpfanne zurückfließen.

Beim direkten Sulfatverfahren ohne vorherige Kühlung des Gases enthält die Sulfatlösung, besonders wenn die vergaste Kohle sehr kochsalzhaltig war, stets

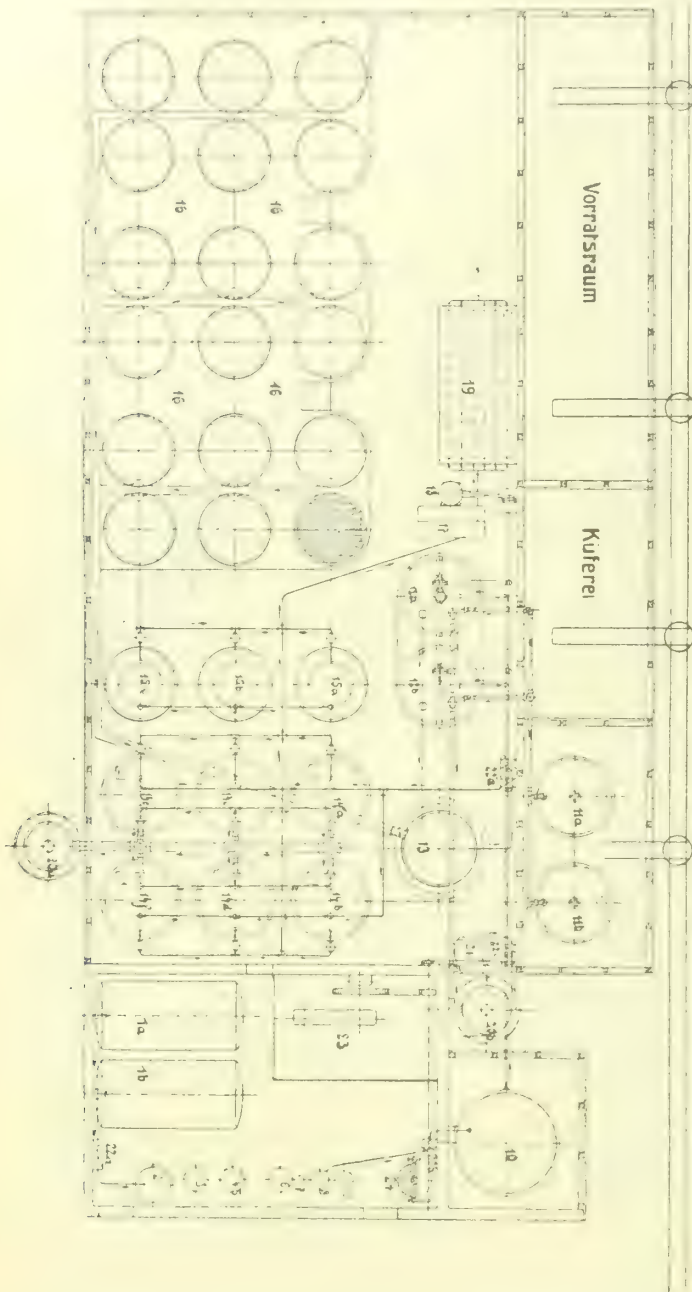


Abb 142

Salmiak. Dr. C. Orto & Co. empfehlen bei *D. R. P.* 239907, diese Lösung, sobald sie sich auf 12–15%  $NH_4Cl$  anreichert (s. a.) auf 50 bis 70° abzukühlen. Der Salmiak soll sich dann fast chemisch rein abscheiden.

DUBOSC und HENZLEY (Bull. Soc. Ind. Rouen, 1889, 33; *J. Ch. I.*, 1890, 614) wollen Gaswasser mit  $FeCl_3$ - und  $CaCl_2$ -Lösung in einem sauren Mischungs, daß  $FeS$  und  $CaCO_3$  neben  $NH_4Cl$  entstehen. Die Lösung wird nach dem Abstreifen abgezogen und eindampft, der Niederschlag durchwegs der Drysalzen als Gärungsmasse.

Auf Kokereien und Gaswerken, die kochsalzreiche Kohle verarbeiten, ist der Teer aus der Vorlage nicht selten so reich an Salmiak, daß schmiedeeiserne Vorlagen zerstört werden. Auf einer Kokerei des Ruhrbezirkes hatte Veriasser vor etwa 15 Jahren Gelegenheit, die Salmiakgewinnung aus derartigem Teer kennen zu lernen. Sie war sehr einfach und bestand nur in systematischer Auslaugung des Teers und im Eindampfen der Salzlösung zur Krystallisation.

Zur Salmiakfabrikation aus Ammoniumsulfat geht man gewöhnlich vom Sulfat aus. NAIMANN (*D. R. P.* 196260) löst 80 T.  $(NH_4)_2SO_4$  in 100 T. Wasser bei 70° und verrührt mit einem Natriumchloridüberschuß von mindestens 15 auf 100  $H_2O$ . Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Umsetzung vollendet. Man trennt die Lösung von den  $Na_2SO_4$ -Krystallen und läßt das Ammoniumchlorid in der Kälte krystallisieren.

Nach dem Verfahren von FREETH und COCKSEGE (*E. P.* 26263 [1909], *E. P.* 86 [1910], *F. P.* 414682, *D. R. P.* 226108) stellt man aus äquivalenten Mengen von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NaCl$  bei 103° eine Lösung mit 44 vol.  $H_2O$  her, daß sie für  $NH_4Cl$  und  $Na_2SO_4$  gesättigt ist. Die Mengenverhältnisse sind etwa folgende: 97 T.  $(NH_4)_2SO_4$ , 86 T.  $NaCl$  und 100 T.  $H_2O$ . Die Umsetzung ist nach einer Stunde beendet, und das  $Na_2SO_4$  scheidet sich ab. Man filtriert, fügt 6 T.  $H_2O$  oder Salmiaklösung zu und kühlt auf 30° ab, dann scheidet sich  $NH_4Cl$  aus. SCHMIDT (A. P. 330155) empfiehlt, an Stelle von  $NaCl$   $KCl$  anzuwenden, was jedoch zu kostspielig sein dürfte. DUBOSC und HENZLEY (s. c.) verwenden für den gleichen Zweck Chlorsäure. M. ADLER (*Z. angew. Chem.*, 1899, 201–226) beschreibt ein Verfahren, aus  $(NH_4)_2CO_3$  und  $CaCl_2$  Salmiak herzustellen. Nach dem A. P. 805581 der SOLVAY-PROCESS CO. gewinnt man Salmiak durch gleichzeitige Einwirkung von  $NH_3$ -Gas und  $CO_2$ -Gas auf eine heiße Lösung von  $CaCl_2$  von *D* 1,38.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit diesem Verfahren hat der Vorschlag von FRIEDRICH & CO. (*D. R. P.* 226538), der auf die gleichzeitige Darstellung von  $NH_4Cl$  und  $Na_2SO_4$  hinausläuft. Man stellt eine Mischung von 120 T.  $NaCl$  und 180 T.  $H_2O$  her und leitet in diese äquivalente Mengen  $NH_3$  und  $SO_2$  derart ein, daß durch die Reaktionswärme die für die Abscheidung des  $H_2O$ -freien  $Na_2SO_4$  nötige Erhitzung herbeigeführt wird. Man trennt die noch heiße Lösung vom Niederschlag und kühlt sie auf 35° ab, um das  $NH_4Cl$  auszuscheiden. Der Mutterlauge fügt man von neuem  $NaCl$  zu und behandelt sie wieder mit  $NH_3$  und  $SO_2$ .

F. DUVIELSART (*D. R. P.* 210804) geht von einer gesättigten  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung aus, versetzt sie mit  $NaCl$  und erhitzt, bis die Umsetzung erfolgt ist und sich das  $Na_2SO_4$  ausgeschieden hat. Nach der Trennung von den Krystallen kühlt man die Lösung ab, läßt  $NH_4Cl$  auskrystallisieren und benutzt die Mutterlauge von neuem. Nach dem *E. P.* 20931 wird an Stelle von  $NaCl$  Seesalz verwendet.

Der Salmiak wird durch Umkrystallisieren oder durch Sublimation gereinigt. Völlig eisenfrei erhält man ihn nur, wenn man die siedende Lösung mit ganz wenig Chlorgas behandelt, das Eisen durch Ammoniak abcheiden, filtriert und nun unter sorgfältiger Vermeidung des Berührens mit Eisen zur Krystallisation eindampft.

Zur Sublimation erhitzt man nach KARL FRANKE, Bremen, den gedarrten Salmiak in Mengen von etwa 500 *kg* in einem flachen, eisernen Kessel, der mit feuerfesten Steinen ausgemauert und mit einem schwach gewölbten Deckel aus Gußeisen oder Blei versehen ist, durch unmittelbares Feuer. Man läßt erst die Luft und etwaige Feuchtigkeit durch ein kleines Loch im Deckel entweichen. Sobald jedoch Salmiaddämpfe auftreten, verschließt man das Loch mit einem Pfropfen und feuert vorsichtig weiter. Bei zu starkem Feuer verkohlen etwa vorhandene organische Verbindungen und verunreinigen das Erzeugnis, bei zu schwachem Feuer wird der Salmiak nicht durchsichtig. Nach 5 Tagen ist die Sublimation vollendet, man hebt den Deckel ab und entfernt von ihm die faserige, etwa 10 *cm* dicke Salmiakkruste. Die Stücke werden durch Beschneiden vom Schmutze befreit und kommen in Teilen von 5–10 *kg* in den Handel. In Frankreich pflegt man für die Sublimation Tongefäße zu verwenden, die nach jedem Arbeitsgang zerschlagen werden müssen.

Das Ammoniumchlorid ist ein farbloses Salz, das aus Wasser und verdünntem Alkohol in Oktaedern krystallisiert und in sublimiertem Zustand eine sehr zähe faserig-krystallinische Masse darstellt. *D* 1,52. Schon auf dem Wasserbad verflüchtigt sich das Salz in kleinen Mengen und verdampft bei stärkerem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf ist zum Teil in  $NH_3$  und  $HCl$  dissoziiert.  $H_2O$  löst nach MULDER:

in 100 <i>g</i> bei	0°	29,7 <i>g</i>
" " "	10°	33,3 "
" " "	20°	37,2 "
" " "	30°	41,4 "
" " "	40°	45,8 "
" " "	50°	50,4 "
" " "	60°	55,2 "
" " "	70°	60,2 "
" " "	80°	65,6 "
" " "	90°	71,3 "
" " "	100°	77,3 "
" " "	110°	83,8 "
" " "	115,6°	87,3 "

Beim Auflösen von 1 *g-Mol.*  $NH_4Cl$  in 30–40 *g-Mol.*  $H_2O$  tritt nach THOMSEN (*Z. phys. Ch.* 13, 401) eine Volumenvermehrung um 38 *ccm* ein.

Absoluter Alkohol löst 0,62%  $NH_4Cl$ , absoluter Methylalkohol 3,52%; in flüssigem Ammoniak ist  $NH_4Cl$  leicht löslich. Die wässrige Lösung spaltet beim Kochen etwas  $NH_3$  ab und wird sauer.

Der Salmiak wird in der Verzinkerei, Verzinnerei und beim Löten verwendet, ferner benutzt man ihn in der Kattundruckerei, Färberei und Farbenindustrie. Er dient zur Herstellung von Eisenkitt, zum Füllen galvanischer Elemente und wird in der Medizin benutzt.

**3. Ammoniumcarbonat.** Das kohlensaure Ammoniak des Handels wird gewöhnlich entweder durch Sublimation aus  $(NH_4)_2SO_4$  und  $CaCO_3$  oder aus Gaswasser dargestellt. Nach KÖHLER (LUNGE-KÖHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak, Bd. II, 427 ff.) mischt man 1 T.  $(NH_4)_2SO_4$  mit  $1\frac{1}{2}$ –2 T. geschlämmter Kreide, setzt manchmal noch etwas Holzkohlenpulver zu und destilliert das Gemenge aus liegenden, zylindrischen Gußeisenretorten, die durch unmittelbares Feuer geheizt werden. Die Hitze darf anfangs nicht sehr groß sein, muß jedoch allmählich bis zur Rotglut gesteigert werden. Die Dämpfe läßt man in hintereinanderliegende Bleikammern, die mit Türen versehen sind, eintreten und kühlt sie entweder durch Luft oder durch Wasser. Am Boden der Kammern sammelt sich infolge der stets vorhandenen und für den Arbeitsvorgang notwendigen Feuchtigkeit gesättigte Salzlösung, die durch ein Rohr abgeführt

wird. Die aus der letzten Kammer entweichenden Dämpfe werden zur Absorption des  $NH_3$  in einem kleinen Bleiturn, der mit Koks gefüllt ist, mit Schwefelsäure gewaschen. Man macht nacheinander mehrere Destillationen und klopft dann das in Krusten angesetzte Salz ab. Es ist zwar nicht rein und wird gewöhnlich noch einmal sublimiert. Hierzu bedient man sich bleibener Kessel, auf die man Hefe aufspitz aufgerolltem, mit Papier verklebtem Waidblei aufsetzt. Für die zweite Sublimation genügt eine Temperatur von  $70^\circ$ .

Bei der Entstehung aus dem Salzgemiach bildet sich nach Duvon (Ann. 8. 171 [1870])  $(NH_4)_2CO_3$  oder wahrscheinlicher das Carbamat  $NH_4CO_2NH_3$ , und dieses geht bei dem Umsublimentieren in das kohlensaure, sog. Hirschhornsalz  $(NH_4)HCO_3$  über.

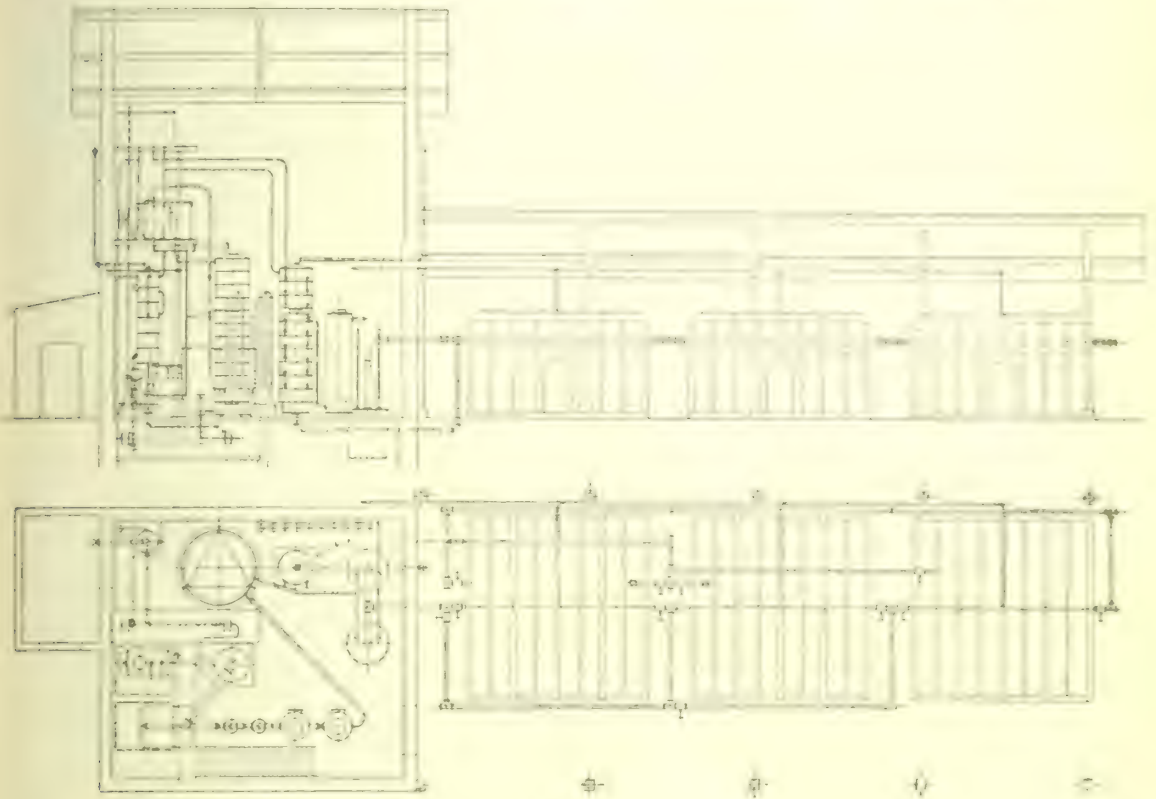


Abb. 143.

Die Fabrikation des Hirschhornsalzes aus Gaswasser beschreibt HILGENSTÜCK (LUNGE-KÖHLER, Bd. II, 432) an Hand von Abb. 143, die eine Anlage von F. BENDEL, Magdeburg S., darstellt. Die Apparatur stimmt bezüglich der Destillation des Gaswassers mit der für Salmiakgeist gebräuchlichen durchaus überein, doch sind die Absorptionsgefäße für das Ammoniak auch zum Einleiten von  $CO_2$  eingerichtet. Ferner kann man in die Schlangen der Absorptionsgefäße sowohl Kühlwasser wie Dampf einführen. Man absorbiert nun das Ammoniak unter Kühlung gleichzeitig mit der  $CO_2$ , bis die Lösung 1,40 wiegt, was etwa 14,25% Carbonat entspricht. Darauf erhitzt man durch indirekten Dampf und sublimiert das Hirschhornsalz bei  $70^\circ$  in drei hintereinanderliegende Bleikammern, die in verschiedener Reihenfolge geschaltet werden können. Das gewonnene Salz ist völlig rein und wird entweder gemahlen oder durch nochmalige Sublimation in der bereits früher beschriebenen Weise in Stückware umgewandelt.

Nach F. C. GLASER (*E. P.* 5761 [1884]) werden Ammoniumsalze zusammen mit der berechneten Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und etwas  $\text{NaHCO}_3$  destilliert. KUNHEIM & Co. sublimierten früher  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{BaCO}_3$  und gewannen  $\text{BaCl}_2$  als Nebenerzeugnis. CHATELIER (*E. P.* 6151 und 6152 [1888]) destilliert  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit  $\text{MgO}$ , absorbiert das  $\text{NH}_3$  nebst  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und sublimiert aus der 20° *Bé.* zeigenden Lösung das Carbonat in Bleikammern.

Zur Gewinnung von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  aus Destillationsgasen will SEIDLER, (*D. R. P.* 26633) rohes Gaswasser über  $\text{CaCO}_3$  destillieren, das konz. Destillat mit  $\text{CO}_2$  von  $\text{H}_2\text{S}$  befreien und  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  durch Sublimation der Lösung darstellen. H. R. LEWIS (*E. P.* 14618, [1895]) leitet  $\text{CO}_2$ -haltige Abgase und  $\text{NH}_3$ -Dämpfe von der Gaswasserdestillation in Sublimationskammern, reinigt das Sublimat durch einen Luftstrom von  $\text{H}_2\text{S}$  und führt es durch  $\text{CO}_2$  in  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  über. KARL FRANKE, Bremen, empfiehlt, reines  $\text{NH}_3$ -Gas und  $\text{CO}_2$  in berechneter Menge in Kammern aus Zementbeton einzuführen und das entstandene Salz durch Sublimation zu reinigen. Nach dem Verfahren von C. RASPE (*D. R. P.* 70977 und 83556) wird Gaswasser mit  $\text{ZnCO}_3$  von  $\text{H}_2\text{S}$  und mit Öl von teerigen Stoffen befreit und darauf destilliert. Die Dämpfe reinigt man in geheizten, mit Holzkohle gefüllten Türmen, entwässert sie gegebenenfalls und läßt sie dann kondensieren.

J. BUEB und die DEUTSCHE KONTINENTAL-GASEGESELLSCHAFT empfehlen endlich nach *D. R. P.* 237524, *E. P.* 9177 und 22586 [1910], *A. P.* 1004362, zur Gewinnung von festem  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ein Gemisch von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf durch ein Rohr zu leiten, das über die Zersetzungstemperatur des Carbonats, nämlich über 200° erhitzt ist. Die Dämpfe werden in gekühlten Kammern bei etwa 60° verdichtet. Man soll den Fabrikationsgang auf die Art bedeutend beschleunigen können.

Das käufliche Ammoniumcarbonat ist ein Gemisch von  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  und Ammoniumcarbonat und kommt in zwei Formen vor, nämlich als 2  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$  mit 28,81 %  $\text{NH}_3$ , 55,96 %  $\text{CO}_2$  und 15,25 %  $\text{H}_2\text{O}$  und als  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$  mit 32,48 %  $\text{NH}_3$ , 56,05 %  $\text{CO}_2$  und 11,47 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die erstgenannte Form wird beim allmählichen Erhitzen in der Retorte flüssig und löst sich bei 13° in 4 T.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 49° in 2 T.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das  $\text{NH}_3$ -reichere Salz schmilzt nicht beim Erwärmen, es verwittert an der Luft, verliert dabei 47% und läßt  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zurück. Es löst sich bei 15° in 2 T.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 65° in 1,5 T.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lösung gibt bei 75° viel  $\text{CO}_2$ , bei 85° auch  $\text{NH}_3$  ab, bei 100° ist alles Salz verflüchtigt.

Das Salz kommt in Holzfässern, die mit Pergamentpapier ausgekleidet sind, in den Handel und wird in der Färberei, Wollwäscherei, als Backpulver und in der Medizin verwendet.

**4. Ammoniumfluorid.** Fluorammonium wird durch Einleiten von Flußsäure in Salmiakgeist erzeugt. Dampft man die Lösung bei 40° ein, so entsteht  $\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{HFl}$ . Nach W. MILLS (*D. R. P.* 93849) sublimiert man ein inniges, fein gepulvertes Gemisch aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaFl}_2$  langsam bei über 350°. Als Unterteil der Retorte verwendet man mit Gips verkleidetes Gußeisen, als Haube Blei, das gut gekühlt werden muß. Das gewonnene  $\text{NH}_4\text{Fl}$  enthält stets Spuren von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Ammoniumfluorid krystallisiert in hexagonalen Blättchen und zerfließt an feuchter Luft. In Alkohol ist es wenig löslich. Das saure Salz  $\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{HFl}$ , rhombische Prismen, ist an der Luft haltbarer.  $\text{NH}_4\text{Fl}$  kommt in Flaschen aus *Pb* oder Gutta-percha in den Handel. Es dient zur Glasätzung und wird in der Färberei für Beizzwecke sowie in der chemischen Industrie zum Aufschließen von Mineralien benutzt.

Bertelsmann.

**5. Ammoniumnitrat.** Das gebräuchlichste Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsalpeter  $NH_4NO_3$  ist die Neutralisation von Salpetersäure mit Gas- oder Salmiakgeist. Nach ESCALES benutzt man in der Saalpulverfabrik zu Lille reine Salpetersäure von 36° oder 39–40° Bé. und läßt sie dieses in Strömungsbehältern von 2000 l Inhalt Gaswasser von 22° Bé. langsam aufsteigen. Nach dem Abkühlen läßt man etwaige  $H_2SO_4$  mit  $Ba(OH)_2$  engt die geklärte Lösung auf 35–36° Bé. an, gibt noch 0,5 %  $NH_3$  zu und läßt unter Umrühren krystallisieren. Das Salz wird durch Schmelzen bis auf 2 %  $H_2O$  entwässert. OUTHMAN (ESCALES, Ammoniumsalpetersprengstoffe, Leipzig 1909, 24) empfiehlt, rückgekühlten  $NH_3$ -Dampf durch Turmzüge (Turdja) zu leiten, die mit  $HNO_3$  der D 122 beschriftet sind. Die Säure läuft von einem Gefäß ins andere über, dem  $NH_3$ -Dampf entgegen. Die geklärte Lösung wird konzentriert und in bleiausgekleideten Holzgefäßen zur Krystallisation gebracht. F. A. BOHLER (*Ch. Ind.* 1911, 210) beschreibt die Ammoniumsalpeterfabrik in Notodden, in der  $HNO_3$  aus Luftstickstoff und Salmiakgeist verwendet werden. Die Fabrikation deckt sich sinngemäß mit derjenigen von  $NH_4Cl$ . Eine Eigentümlichkeit ist die Trocknung des Salzes, die durch Verbläser mit heißer Luft ausgeführt wird.

Nach RUDELOFF (*D. R. P.* 166427 [1904]) gewinnt man  $NH_4NO_3$  aus der beim Denitrieren entstehenden Salpetersäure, indem man letztere, solange sie noch Dampfform hat, mit  $NH_3$ -Wasser mischt. Man spart dabei die Kondensation der  $HNO_3$  und nutzt die Dampfwärme aus.

Hiernach kommen für die technische Gewinnung von Ammonitrat aus freiem Ammoniak und freier Salpetersäure folgende prinzipiellen Methoden in Betracht, es werden zum neutralen Salz vereinigt;

1. Salpetersäure in Lösung mit Ammoniak in Lösung,
2. Salpetersäure in Lösung mit Ammoniak in Gasform,
3. Salpetersäure in Gasform mit Ammoniak in Lösung,
4. Salpetersäure in Gasform mit Ammoniak in Gasform.

Jede dieser vier Möglichkeiten läßt sich zu einem technischen Verfahren ausbilden und ist auch mit mehr oder weniger Erfolg verwendet worden. Am meisten haben die beiden ersten Methoden Verwendung gefunden.

1. Herstellung von Ammonitrat aus Salpetersäure in Lösung und Ammoniak in Lösung. Als Ausgangsmaterial kommt verdünnte Salpetersäure (Abfallsäure) und entweder konz. Gaswasser oder sog. Salmiakgeist in Frage. Im ersteren Falle muß die Neutralisation besonders vorsichtig geschehen, weil die im Gaswasser enthaltenen Verunreinigungen sehr leicht Zersetzung und damit Verlust an Salpetersäure hervorrufen. Man verfährt am besten so, daß man von einem vorhandenen Reste der Nitratlösung ausgeht und nun abwechselnd oder kontinuierlich kleine Mengen von wässriger Salpetersäure und wässrigem Ammoniak unter guter Kühlung hinzutreten läßt, wobei man Sorge trägt, daß der Neutralitätspunkt möglichst wenig verlassen wird. Die Salpetersäure wird in einer Anzahl von Tongefäßen gelagert, die miteinander und mit einer Zuluftleitung zu der Einstell- (Neutralisier)station verbunden sind. Die Ammoniaklösung befindet sich in einem eisernen Kessel. Säure- und Ammoniakstation sind am besten auf einer hohen Bühne aufgestellt, so daß die Flüssigkeiten natürliches Gefälle zu ihrer Verwendungsstelle haben. Das Zusammenbringen erfolgt in wassergekühlten Gefäßen aus Ton oder emailliertem Gußeisen derart, daß die Röhre unterhalb des Flüssigkeitsspiegels münden. Eine besondere Rühreinrichtung ist nicht notwendig. Man stellt die relativen Mengen so ein, daß die Lösung möglichst immer neutral bleibt. Schließlich erfolgt unter Umrühren von Hand die Schlußeneinstellung, wobei man eine ganz schwach

alkalische Reaktion der Lösung erzielen soll. Darauf wird die Hauptmenge der Salzlösung abgezogen. Sie gelangt entweder in ein Klärgefäß, aus welchem die Eindampfvorrichtung nach Bedarf gespeist wird, oder durch eine Filterpresse hindurch nach der Verdampferstation.

2. Hat man das Ammoniak in Gasform, die Salpetersäure in wässriger Lösung, wie z. B. beim Ostwaldprozeß (s. Salpetersäure), so verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Aus dem Vorratsgasometer saugt ein kleiner Kompressor das trockene Ammoniakgas an und komprimiert es auf einen konstanten Druck von etwa 0,5–1 *Atm.*; der Überschuß fließt durch ein regelbares Umlaufventil immer wieder in die Saugleitung zurück. Das Einstellgefäß ist ganz ähnlich wie bei der ersten Methode gebaut und enthält wieder eine größere Menge neutrale Salzlösung, der laufend eine passende Menge Salpetersäure zugeführt wird. Gleichzeitig tritt das komprimierte Ammoniakgas, durch ein Ventil regelbar und durch einen am Fuße des Eintrittsrohres angebrachten gezahnten Trichter gut verteilt, in die Flüssigkeit ein und wird hier sofort ohne Rest verschluckt. Hierbei muß in ganz besonderem Maße für gute Kühlung Sorge getragen werden, da außer der Neutralisationswärme auch die Lösungswärme des Ammoniaks abgeführt werden muß.

3. Die dritte Methode wird überall dort angewendet, wo Salpetersäuredämpfe absorbiert werden sollen. Man leitet die Gase durch Tongefäße mit breiten Böden oder durch Steinzeugtürme mit Füllung und führt eine Ammoniaklösung, die immer in der Nähe des Neutralitätspunktes gehalten wird, ihnen in guter gegenseitiger Verteilung entgegen (BIRKELAND, *Norw. P.* 17287 [1906]).

4. Die vierte Bildungsmethode für Ammonnitrat aus Salpetersäure und Ammoniak, beides in Gasform, hat ihre besonderen Schwierigkeiten insofern, als sie die Kühlung und Abscheidung von festen Partikelchen in einer Gasphase einbegreift. Sie hat daher technisch ihre volle Auswertung noch nicht gefunden, obgleich die Vorteile (Wegfall der Eindampfvorrichtung) nicht gering sind. Nur gelegentlich, z. B. bei fehlerhaft geleitetem Betriebe des OSTWALDprozesses, hat sie sich eingestellt, wenn nämlich infolge von Undichtigkeiten freies Ammoniakgas mit Salpetersäuredämpfen zusammentraf. Die dabei entstehenden sehr reinen und weißen Salzmassen führen nicht selten zu Verstopfungen der betreffenden Apparateile.

In den drei ersten Fällen wird das Ammonnitrat zunächst nur in Form einer mehr oder weniger konz. Lösung erhalten. Um das feste Salz in reiner Form daraus auszuscheiden, muß man die Lösung nach Klärung oder Filtration noch eindampfen. Das Klären erfolgt in großen Bottichen, die eine oder mehrere Tagesleistungen aufnehmen und abwechselnd gefüllt und entleert werden, so daß die Lösung mehrere Tage zum Absitzen Zeit hat. Der Schlamm wird gelegentlich durch eine Filterpresse gegeben, oder aber man schickt die ganze Menge Lösung durch Filterpressen.

Die Gewinnung des festen Salzes aus der gereinigten Lösung kann nun auf mehrererlei Art geschehen:

1. Man dampft die Lösung zunächst so weit ein, bis eine Probe beim Anblasen der Oberfläche eine Salzhaut entstehen läßt. Diese konz. Lösung gibt man in Krystallisierbottiche und läßt erkalten, wobei sich das Salz durch die ganze Flüssigkeit hindurch in wohl ausgebildeten, langen Krystallnadeln ausscheidet. Nach Beendigung des Kühlprozesses wird das Salzgut mittels gelochter Löffel ausgeschöpft und in einer Zentrifuge von der anhängenden Mutterlauge befreit. Die Mutterlauge wird zum Ansetzen der neuen Salzlösung verwendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind im wesentlichen: billige Beschaffung der Einrichtung, Erzielung eines

sehr reinen Produktes auch bei Verwendung von recht unreinem Ausgangsmaterial. Erzielung von größeren Krystallen, die sich leicht trocknen lassen, Einfachheit der Apparatur (für ungeübte Hände); Nachteile: Leistungsfähigkeit begrenzt, viel Handarbeit.

2. Man bringt die gereinigte Salzlösung in emaillierte Gulleisenpfannen mit Rührwerk, welche mit einer Luftpumpe in Verbindung stehen und mittels gespannten Dampfes beheizt werden. Das Rührwerk unterstützt zunächst die rasche Verdampfung des Lösungswassers. Später nach Ausscheidung des ersten Salzes hat es den Zweck, das Zusammenballen zu verhindern und ein gleichmäßig fein gekörntes Produkt erzielen zu lassen. Die Verdampfung wird bis zum letzten Rest Wasser fortgesetzt, und man erhält also die ganze Menge Lösung als festes Salz. Dies ist bei reinem, frisch filtrierter Salzlösung ganz unbedenklich; man erhält ein völlig klarflüssiges Nitrat von äußerstem technischen Reinheitsgrad (für Sprengstoffe), vorausgesetzt nur, daß man hinreichend schnell arbeitet und vor allem für ein gutes und gleichmäßiges Vakuum sorgt. Nach Beendigung des Verdampfprozesses öffnet man die Dämme und entleert sie, entweder durch Kippen des ganzen Gefäßes, wobei das Salz durch eine Austragsöffnung in eine darunter gestellte Transportrinne fällt oder aber bei feststehendem Endampfgolß durch Ausrüßren durch die Austragsöffnung.

3. Im Gegensatz zu diesen erprobten diskontinuierlichen Eindampfmethoden benutzt man neuerdings kontinuierliche Salzgewinnung. Die in der Einstellstation hergestellte Nitratlösung wird in einem Vakuumendampfapparat beliebiger Konstruktion auf eine höhere Konzentration gebracht und gelangt dann in einen zweiten Vakuumapparat, in welchen sich das feste Salz auf geneigten Trommeln in dünner Kruste abscheidet. An die langsam sich drehende Trommel legen sich Messer an und entfernen das Salz, welches alsdann durch einen kontinuierlichen Austragapparat ins Fräse geschalt wird. Die Vorteile dieses Verfahrens sind: beliebige Leistungsfähigkeit, Verringerung der Handarbeit; Nachteile: hoher Anschaffungspreis, kompliziertere maschinelle Apparatur. Daß man auch hiermit ein vorzügliches Produkt erzielen kann, trotzdem das Salz mit vielem ungeschützten Eisen in Berührung kommt, hat die Praxis bewiesen.

Das auf irgend eine der angegebenen Herstellungsweisen erhaltene Ammonnitrat erfährt vor dem Verpacken noch eine Nachtrocknung, am besten im Mühlentrockner, und gelangt dann sofort zur Verpackung in feuchtigkeitsdichte Versandgefäße.

Eine Anzahl von Vorschlägen läuft darauf hinaus,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  durch Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammoniumsulfaten herzustellen, u. zw. bedient man sich mit Vorliebe des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . KARL ROTH (*D. R. P.* 149026, 1903) hat gefunden, daß die Umsetzung nicht glatt verläuft, sondern daß sich Doppelsalze bilden, die 20% des  $\text{NaNO}_3$  und die entsprechende Menge  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  beanspruchen. Er wendet daher einen Überschuß von  $\text{NaNO}_3$  an und erhält bei dem Verhältnis 1 Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu 4 Mol.  $\text{NaNO}_3$  eine Umsetzung des ersteren von 98%. Das Verfahren wird entweder durch Lösung der Salze in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Erhitzen oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen ausgeführt. E. NAUMANN (*D. R. P.* 166740 [1903]) kühlt die heiße, wässrige Lösung der Salze zunächst vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kühlt dann so weit ab, daß sich im wesentlichen  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$  abscheidet, und kühlt darauf die von dem Salze angelegene Lösung gegebenenfalls nach sorgfältigem Eindampfen schnell ab zwecks Ausscheidung von salzsaurem reinem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Nach dem *D. R. P.* 250005 (1911) desselben Erfinders wird das bei der fraktionierten Krystallisation und aus den Mutterlauge durch tiefere Abkühlen er-

haltene Gemenge von  $NH_4NO_3$  und  $(NH_4)NaSO_4$  mit Betriebsmutterlaugen, die arm an  $NH_4NO_3$  sind, bei einer solchen Temperatur verrührt, daß man eine mit  $NH_4NO_3$  gesättigte Lösung von 25–40° erhält. Diese trennt man von dem zurückbleibenden Doppelsalz von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NH_4NO_3$ , und kühlt sie ohne weiteres oder nach  $H_2O$ -Zusatz auf gewöhnliche Temperatur ab. Will man das letztgenannte Doppelsalz ebenfalls mit umsetzen, so muß man die Bestandteile des Gemisches erst bei 75° aufeinander wirken lassen und vom abgeschiedenen  $(NH_4)_2SO_4$  trennen. Eine bei 18° mit  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NaNO_3$ -gesättigte Lösung enthält auf 100 T.  $H_2O$  150 T.  $NH_4NO_3$ , 23 T.  $(NH_4)_2SO_4$  und 82 T.  $NaNO_3$ . Sie scheidet beim Abkühlen nur  $NH_4NO_3$  aus. Mutterlaugen, die auf 100 T.  $H_2O$  nicht mehr als 75 T.  $NaNO_3$  enthalten, scheiden auch beim Abkühlen auf 0° kein  $NaNO_3$ , sondern nur Gemische von  $NH_4NO_3$  und  $(NH_4)_2SO_4$  ab.

Nach R. WEDEKIND & Co. (D. R. P. 184144 [1905]) wird die Umsetzung wie bei ROTH mit einem Überschuß von  $NaNO_3$  vorgenommen. Darauf dampft man die Lösung so weit ein, daß sie bei 50° oder mehr mit  $NaNO_3$  gesättigt ist. Nun kühlt man sie bis nahe zum Beginn der  $NH_4NO_3$ -Abscheidung, trennt von den ausgeschiedenen Na-Salzen und verdünnt mit so viel  $H_2O$ , daß bei weiterer Abkühlung auf Zimmertemperatur alle noch vorhandenen Na-Salze gelöst bleiben und sich nur reines  $NH_4NO_3$  abscheidet.

ROTH (D. R. P. 48705) und FAIRLEY (E. P. 1667 [1896]) wollen das durch Umsetzung gewonnene Salzgemisch durch Ausziehen mit Alkohol trennen. CRAIG (D. R. P. 92172) benutzt für den gleichen Zweck flüssiges  $NH_3$ , in dem sich nur  $NH_4NO_3$  löst.

Ein Gemisch von  $NH_4NO_3$  und  $NaNO_3$  stellt J. V. SKOGLUND (D. R. P. 127187 [1901]) her, indem er nach Beseitigung der Hauptmenge des durch die doppelte Umsetzung entstandenen  $Na_2SO_4$  die noch in Lösung vorhandene  $H_2SO_4$  als schwerlösliches Salz niederschlägt und die Mutterlauge zur Krystallisation eindampft.

R. LENNOX (D. R. P. 96689) empfiehlt, ein geeignetes Gemisch von  $NaNO_3$  und  $(NH_4)_2SO_4$  im Vakuum zu destillieren.

CAMPION und TENISON-WOODS (E. P. 15726 [1890]) wenden statt  $(NH_4)_2SO_4$   $NH_4Cl$  an, DYES (E. P. 15391 [1908]), NYDEGGER und WEDEKIND (E. P. 20907 [1909]) und HENRY (E. P. 19141 [1910]) benutzen  $Ca(NO_3)_2$ , GALLOWAY (E. P. 10137 [1899])  $Sr(NO_3)_2$  an Stelle von  $NaNO_3$ .

Um das  $NH_3$  unmittelbar aus Destillationsgasen als Nitrat zu gewinnen, wäscht WALTER FELD (D. R. P. 177172 [1905]) die  $NH_3$ - und  $CO_2$ -haltigen Gase mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalinitraten und behandelt die gesättigten Lösungen nachher nochmals mit  $CO_2$  allein. Nach D. R. P. 178620 [1905] reinigt man die Gase vor dem Waschen mit der Nitratlösung erst von  $H_2S$ . Man absorbiert z. B.  $NH_3$  und  $CO_2$  in Erdalkali- oder Mg-Salzlauge und treibt sie, nunmehr frei von  $H_2S$ , aus diesem durch Erhitzen wieder aus, um sie dann mit den Nitratlösungen zu waschen. Ähnlich ist das F. P. 417505 [1910] vom Steinkohlenbergwerk Lothringen und F. UHDE.

Das Ammoniumnitrat ist ein farbloses, gewöhnlich rhombisch krystallisierendes Salz von  $D$  1,64–1,79, schmilzt bei 166° und zerfällt bei 185° in  $H_2O$  und  $N_2O$  (Lachgas). Das Salz ist an der Luft zerfließlich und löst sich in  $H_2O$  unter erheblicher Wärmeaufnahme. Beim Lösen von 6 T. Salz in 10 T.  $H_2O$  sinkt die Temperatur um etwa 27°. 100 T.  $H_2O$  lösen bei

0°	12°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
118	153	214	242	297	314	421	499	580	740	871 T. Salz.

Das  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  wird vorwiegend zur Herstellung von Schießpulvererzeugnissen und daneben noch zur Erzeugung von  $\text{N}_2\text{O}$  verwendet. *Herstellung aus Ammon*

**6. Ammoniumphosphat**  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Zur Darstellung desselben wird nach LAURANCE (Laurant-Köhlen II, 450) Phosphorit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen und das Gut mit heissem Wasser symmetrisch ausgewaschen. Hat man die Lösung auf  $27^\circ \text{H}$  gebracht, so fällt man die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat ab und fällt den Kalk als basisches Phosphat durch Neutralisation mit Ammoniak in geringem Überschuß. Der Niederschlag geht wieder zur Aufschmelzung zurück. Die filtrierte,  $20^\circ \text{H}$  zehende Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  wird mit Salmiakgeist von  $D$  0,921 in geschlossenen, kleinen Gefäßen derart gemischt, daß auf 1 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  17,5 kg  $\text{NH}_3$  kommen. Das Gemisch erhitze sich und geschieht nach dem Abkühlen in einem Krystallizer, der hydraulisch ausgepreßt wird.

Durch Einleiten von Ammoniak in Phosphorsäurelösung entstehen ebenfalls Ammoniumphosphate. Um haltbares und trockenes Salz, das allerdings  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthält, darzustellen, empfehlen CARO und SCHEELE (*D. R. P.* 220020 [1908]), in die Lösung der rohen, noch schwefelsäurehaltigen Phosphorsäure erheblich mehr Ammoniak einzuleiten, als zur Bildung des primären Phosphats neben Sulfat nötig ist, und die Lösung dann einzudampfen. Man erhält dann ein trockenes, haltbares und haltbares Salz, das etwa 65%  $\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_3$  enthält und in dem die  $\text{H}_2\text{PO}_4$  fast völlig in wasserlöslicher Form vorhanden ist.

BOLTON und WANKLYN (*D. R. P.* 16788) haben vorgeschlagen, das  $\text{NH}_3$  aus dem Gase durch festes Calciumsuperphosphat als Phosphat zu absorbieren und die gesättigte Masse unmittelbar als Phosphor- und Stickstoffdünger zu verwenden. Das Verfahren ist eine Zeitsung auf mehreren deutschen Gewerken praktisch durchgeführt worden. Ist sich jedoch nicht bewährt, da bei der Ammoniakabsorption der Gehalt an löslicher Phosphorsäure zurückging und die Masse  $(\text{NH}_4)_2\text{CNS}$ , ein Pflanzengift, enthielt. (s. dazu DUNST, *J. G.* 1882, 281, 628; BAUMHUT, *J. G.* 1882, 391; RIES, *J. G.* 1887, 1061; 1899, 276).

Im Handel kommt nur das zweibasische Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  vor; es krystallisiert monoklin und verflüchtigt an der Luft unter Abgabe von Ammoniak.  $D$  1,619. In der Hitze schmilzt es, wird dann trocken und geht beim Glühen unter langsamer, unvollständiger  $\text{NH}_3$ -Abgabe zu 62% in Metaphosphorsäure über. Es löst sich in 4 T. kaltem Wasser und ist in Alkohol unlöslich.

Das reine  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  wird zur Zuckerreinigung nach LAURANCE verwendet; das rohe ammoniumsulfathaltige Salz dient als Düngemittel.

### 7. Ammoniumsulfat. a. Ammoniumsulfat aus Gaswasser.

Die einfachste Art der Sulfaterzeugung ist das Sättigen des Gaswassers mit Schwefelsäure und das Eindampfen der Salzlösung zur Krystallbildung. Sie ist bereits auf S. 365 beschrieben worden. Da das Gaswasser selten mehr als 2–2½%  $\text{NH}_3$  enthält, muß man bei diesem Verfahren außerordentlich viel Wasser verdampfen und erhält oft teeriges Salz. Daher ist das Verfahren sehr unwirtschaftlich und wird nur auf den kleinsten Gaswerken ausgeübt. In allen anderen Fällen leitet man das Gaswasser in Kolonnenapparaten ab und leitet den Dampf ohne jede weitere Behandlung in Schwefelsäure ein. Es entsteht Ammoniumsulfat, und für je 1 kg desselben werden gleichzeitig etwa 220 W.  $E.$  frei; infolgedessen erhitzt sich das Bad ganz bedeutend, u. zw. bis über den Siedepunkt des Wassers, so daß eine Verdichtung von Wasserdampf nicht eintreten kann. Der mitgeführte Dampf nebst  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCN}$  tritt als Abgas aus dem Bade aus.

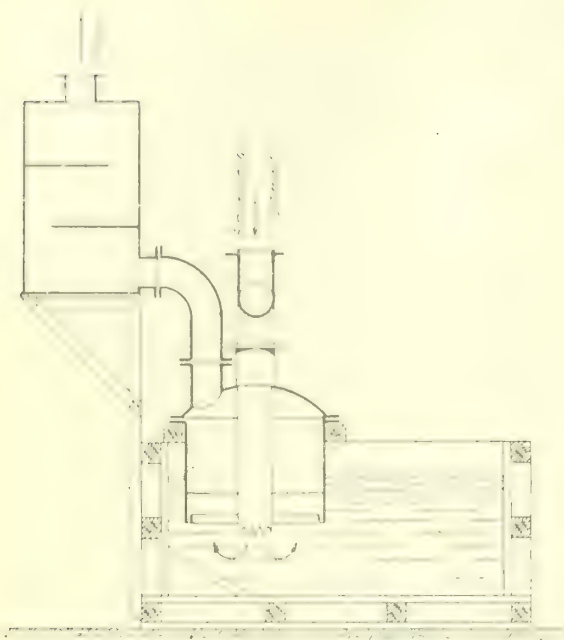


Abb. 144.

schreitet, so ist es vorteilhaft, sie nochmal mit Säure zu waschen. FRANKE bildet daher bei seinem Sättiger (Abb. 145), den Säureabscheider als Wascher aus, indem

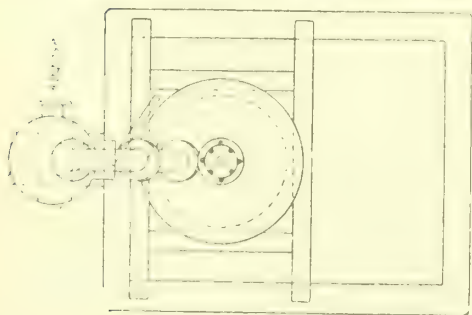
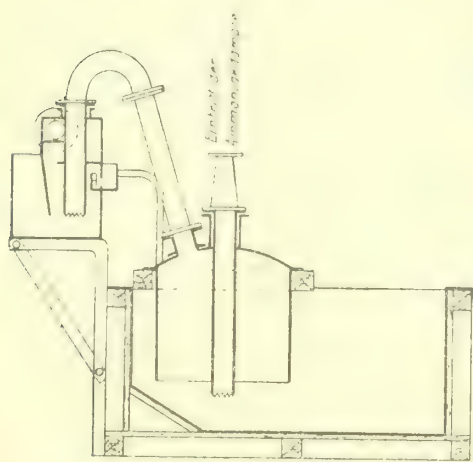


Abb. 145.

er die Abgase auch in ihn durch ein gezacktes Tauchrohr eintreten läßt. Der Säurestand wird dabei durch einen Überlauf geregelt. Die *Bamag* baute einen von ZIMPELL (*J. G.* 1905, 683 und *D. R. P.* 170807) konstruierten Sättiger (Abb. 146), in dessen Glocke eine zweite Glocke *e* zum Nachwaschen der Gase eingebaut ist. Die Säure wird in den Zwischenraum *r* zwischen Glocke *G* und Innenglocke *b* eingeführt und steht darin so hoch, daß die gezackte Glocke in sie eintaucht. Die in *G* gesammelten Gase werden durch diese Säure nochmal gewaschen und ziehen dann erst durch *d* zum Säureabscheider. Die Säure fließt aus der Innenglocke durch *f* in den Sättiger über (s. dazu auch ROSENKRANZ, *J. G.* 1904, 459).

Eine Anlage von JULIUS PINTSCH zur Erzeugung von Ammoniumsulfat ist in Abb. 147 schematisch dargestellt. Das Gaswasser fließt vom Hochbehälter durch den Wassermesser *a*, das Schwimmkugelventil *b* und den Skalahahn *c* zum Vorwärmer *o* und wird in diesem durch die heißen Abgase des Sättigers vorgewärmt. Dann durchläuft es den Abscheider *h g f* und fließt

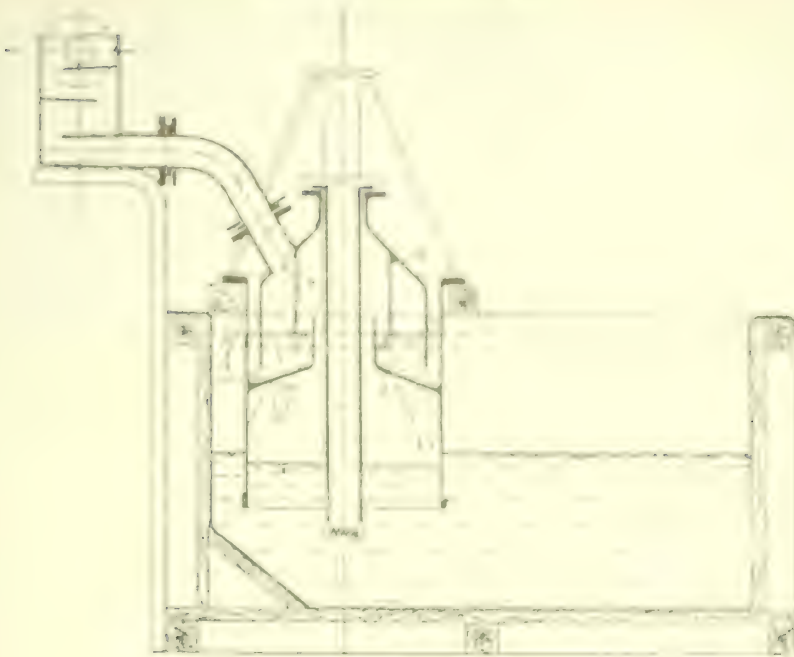


Abb. 146.

aus *e* durch das Schwimmerventil *l* als Abwasser fort. Der aus dem Abscheider entweichende Ammoniakdampf wird durch eine gußeiserne Leitung zum Sättiger *p* geführt, tritt durch das Tauchrohr in die Säure ein und gibt an diese sein  $\text{NH}_3$  ab. Die nicht absorbierten Gase und Dämpfe ziehen in den Schendelsopf *q*, werden hier mit etwas Schwefelsäure gewaschen und steigen, den schrägen Prallplatten folgend,

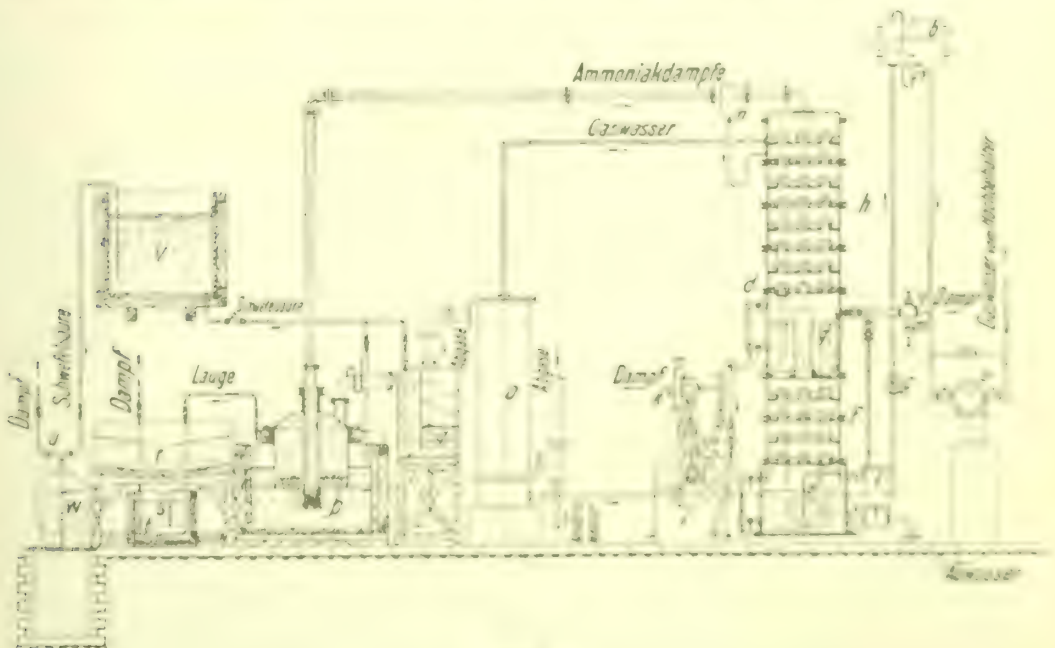


Abb. 147.

## Ammoniumverbindungen.

Im Zickzack hoch, etwa mitgerissene Säuretröpfchen abscheidend. Im Vorwärmer wärmen sie das rohe Gaswasser an und werden schließlich durch eine gußeiserne Leitung abgeführt. Die  $H_2SO_4$  schafft man durch ein Dampfstrahlgebläse *u* aus dem Glasballon *W* in den verbleiten Holzkasten *V* und läßt sie von hier durch eine mit Tonhähnen versehene Bleileitung in den Kasten *p* und den Säureabscheider *q* fließen. Sobald die Säure mit  $NH_3$  gesättigt ist, schöpft man das Salz mit kupfernen Sieblöffeln aus und bringt es auf die ausgebleite Abtropfbühne *r*. Die Mutterlauge fließt in den Sammelkasten *s* und wird aus diesem durch Dampfstrahlgebläse wieder in den Sättiger *p* gebracht. Das Salz wird in Zentrifugen geschleudert und in einem heizbaren Lagerraum aufgestapelt. Man bringt es lose oder in Säcke gepackt zum Versand.

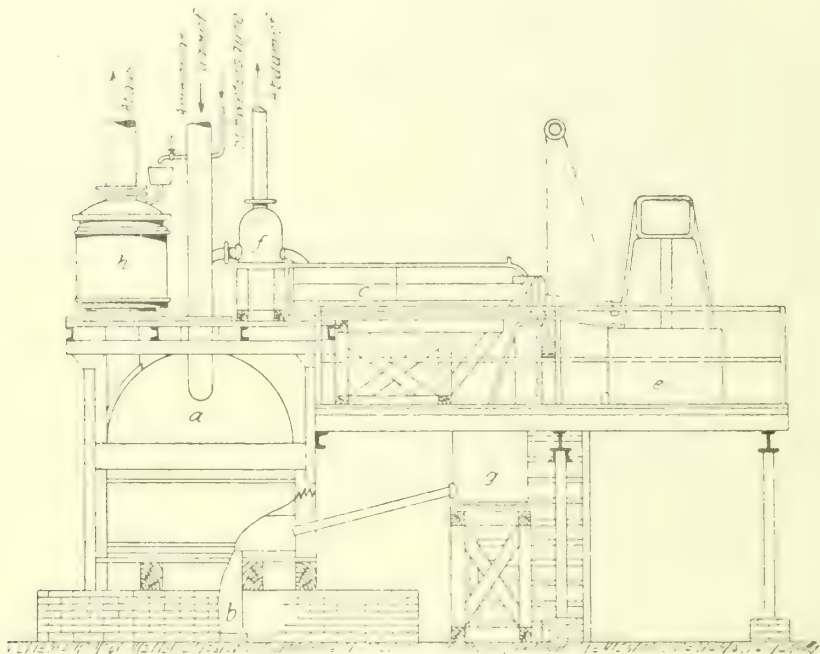


Abb. 148.

Zum Betrieb der Sättiger dient rohe Schwefelsäure von  $60^{\circ} B\acute{e}$ ,  $D\ 1,71$  und  $78\%$   $H_2SO_4$  Gehalt. Sie wird mit Mutterlauge der Abtropfbühne auf  $40-45^{\circ} B\acute{e}$  verdünnt. Gewöhnlich sind zwei Sättiger im Betrieb, von denen der eine mit Ammoniakdampf gespeist wird, während man den andern entleert. Beim Sättigen entsteht auf der Säure ein schwarzer Schaum aus verkohlten, organischen Stoffen, der jedoch allmählich wieder verschwindet. Arsenhaltige Säure liefert einen grünlichen, dicken Schaum von  $As_2S_3$ , der abgeschöpft werden muß, da man sonst grünes Salz erhalten würde. Arbeitet die Kolonne mit Dampfüberschuß, so geht das Bad zu kalt, es verdichtet sich dann leicht etwas Cyanammonium in der Ammoniakleitung und bildet mit ihrem Eisen Ferrocyanverbindungen, die das Salz blau färben. (BAYLEY, *J. Gaslight*, 1907, 522; *J. G.* 1907, 794, Über den Betrieb von Sulfatanlagen; s. ferner: FISCHER, *Chem. Eng. Works Chem.* 1912, 50 und *J. G.* 1912, 895; LISHMANN, *J. Ch. J.* 1912, 69 u. *J. G.* 1912, 967; KAUSCH, Die Vorrichtungen zur Herstellung von Ammoniumsulfat, Weimar 1910. *D. R. P.* auf Sättigungskästen: 134976, 140350, 161718, 165308, 189473, 193218, 203309, 222407, 228546, 230825, 233518).

Während man beim vorstehend beschriebenen Verfahren alles mit zwei Kästen arbeitet, die abwechselnd beschickt und entleert werden, ist in den letzten Jahren mit großem Erfolg ein ununterbrochener Betrieb eingeführt worden, bei dem das Salz nicht mehr von Hand mit Sieblöffeln, sondern mechanisch und ununterbrochen aus dem Sättigungskasten herausgeschafft wird. Der Kasten ist in dem Falle allig gefüllt und wird dauernd mit frischer Säure und mit Mutterlauge von der Salzscheuler beschickt. Am verbreitetsten ist das System von HEINRICH KOPPE, dessen das in Abb. 143 dargestellte ist.

Als Mäuser dient ein zylindrisches Gefäß *a* mit fröhenwärtigen Boden *b*. Das Gefäß wird durch zwei Tauchrohre für die Ammoniumsäure mitgesaugt, welche die Säure in die Mäuser mit und gegen den Boden *b* des zylindrischen Gefäß *a* führen. Ein geschlossenes, gelochtes Rohr über, das wagrecht liegt und an beiden Enden mit einer Haube führt bis zum Boden ein in der Abbildung nicht eingezeichnet. Durch die Haube führt eine Tauchröhre *c* bis zum Boden *b*. Ein am Boden des Gefäß *a* befindliches Rohr *d* führt zur Abgasleitung und zum Einführen der Schwefelsäure. Das geschlossene Gefäß *a* ist an beiden Enden mit einem Hohlkugel umgeben. Der Niederschlag tritt in die

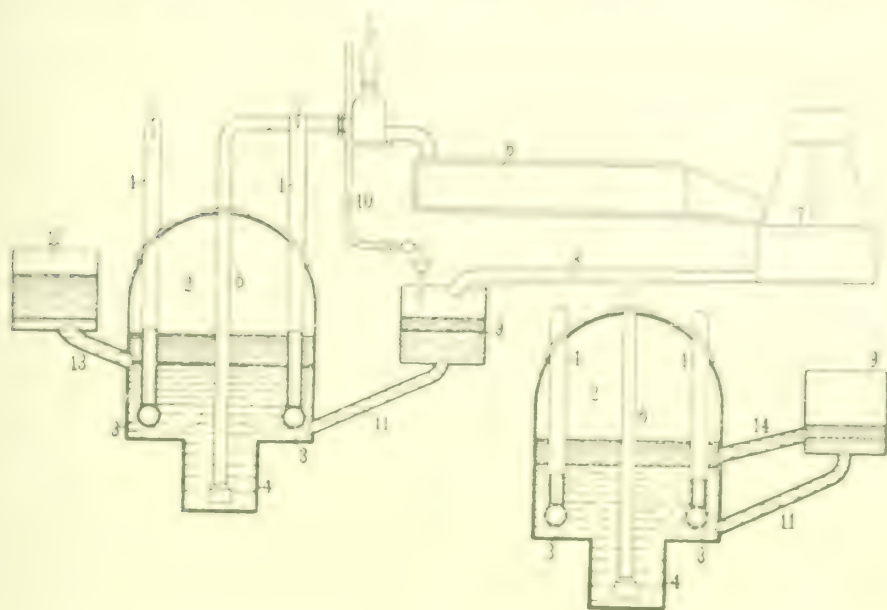


Abb. 149.

beiden Tauchrohre ein und wird, von den Löchern der halbkreisförmigen „Hörner“ fein verteilt, in die Säure eingebracht. Das Salz sammelt sich im Linteral *e* des Hauptgefäßes und wird von der Dampfzampe zum Abscheiden des Dampfes in das Gefäß *f* geschafft und fließt von hier in den Kühlkasten *c*. Durch eine offene Rinne *d* läuft es zur Salzscheuler *e* und wird von der Mutterlauge getrennt. Letztere sammelt sich im Topfe *g* und fließt unmittelbar in den Sättiger zurück. Die Lösung in *a* soll dauernd ein spez. Gew. von 32° Bé. haben, was einem Säuregehalt von 5–7% entspricht. Man erhält dann grobkristallinisches Salz, das sich leicht ausschleudern und trocken halten lässt. Infolge der gleichbleibenden Temperatur und des niedrigen Säuregehaltes der Lösung werden die Bleile der Apparatur weit mehr geschont als beim unterbrochenen Betrieb.

Das Ammoniumsulfat neigt wie alle Ammoniumsalze zum Hochkriechen an den Wänden und überzieht die Hauben innen oft mit Salzkrusten. KOPPE bringt daher nach D. R. P. 210902 Bräusen im Innern des Sättigers an, die die Wände dauernd mit Salzlösung benetzen, oder er kühlt die Haube, so daß sich Dampf daran verdichtet und beim Herabfließen die Krustenbildung verhindert.

Unreine, besonders arsenhaltige Säuren lassen sich in geschlossenem Sättiger ohne weiteres nicht verarbeiten, da man den Schaum nicht einbringen kann. DIETRICHSMIDT versieht nach D. R. P. 234094 in dem Falle den Sättiger mit einem Nebengefäß, das als Schaumsammler dient.

Abb. 149 zeigt diese Anordnung. 1–1 sind die  $NH_3$ -Dampfrohre mit den Verteilern 3, 2 ist der Sättiger, 4 der Salz-sammler, 5 die Dampftrahlpumpe, 6 die Kühlinne und 7 die Salzscheuler. Die Ammonlange fließt durch Rohr 8 in das Gefäß 9, mischt sich mit der von 10 kommenden Säure und tritt durch 11 unten in den Sättiger ein. Auf der andern Seite des letzteren befindet sich das Gefäß 12, das durch die Leitung 13 mit dem Sättiger, u. zw. dicht unter dem Spiegel verbunden ist. In diesem Gefäß 12 sammelt sich dann der Schaum. Verbindet man das Gefäß 9 durch eine Leitung 14 dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel mit dem Sättiger, so dient es ebenfalls als Schaumsammler und man braucht dann kein besonderes Gefäß für diesen Zweck.

Vorrichtungen zur ununterbrochenen Salzerzeugung sind ferner beschrieben in den *D. R. P.* 216069, 234668, 237609, 241782.

#### b) Die unmittelbare Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gasen.

Die Absorption in Wasser ist keineswegs die älteste Form der Ammoniakgewinnung aus Gasen; die ersten Verfahren liefen vielmehr sämtlich darauf hinaus, das Ammoniak mit Lösungen, die es an starke Säuren, vor allem an Schwefelsäure oder Salzsäure banden, auszuwaschen. Bereits im Jahre 1840 empfahl CROLL in einem *F. P.* [1840] (d'HURCOURT, *De l'éclairage au gaz*, Paris 1863, 294), das rohe Leuchtgas mit  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  oder mit Lösungen von  $FeCl_2$ ,  $FeSO_4$ , Mn-Salzen o. dgl. zu waschen, um  $NH_4Cl$ , bzw.  $(NH_4)_2SO_4$  zu gewinnen, und MALLET (d'HURCOURT, S. 295) gab für dies Verfahren in einem *F. P.* [1840] einen Wascher an, der eine Zeitlang mit gutem Erfolg im Gebrauche war. Auch in englischen Gaswerken wurde die direkte Gewinnung des Ammoniaks in Salzform mehrfach ausgeführt, u. zw. mit verdünnter Schwefelsäure, mit Eisenvitriol- und mit Manganchloridlösungen (Rep. of the Comm. of the Metropol. Ass. of Med. Offic. of Health; CLEGG, *Manufacture of coal gas*, 191; *Les usines à gaz de Londres*, *J. G.* 1864, 262). Alle diese Verfahren verschwanden jedoch wieder aus der Leuchtgasindustrie, dagegen gewann die Auswaschung des Ammoniaks festen Boden in der schottischen Schieferschwelerei und gelangte von dieser nach Deutschland. Verfasser dieses lernte sie auf einem deutschen Werke bereits vor 15 Jahren kennen. Die ammoniakhaltigen Schwelgase wurden dort heiß, wie sie von den Öfen kamen, in einem verbleiten Gloverturne mit einer Ammoniumsulfatlösung, die 2–4%  $H_2SO_4$  enthielt, gewaschen.

Den Gloverablauf kühlte man so weit ab, daß ein Teil des Sulfats auskristallisierte, schöpfte letzteren aus und benutzte die Mutterlauge, nachdem man ihr wieder Schwefelsäure zugesetzt hatte, von neuem zum Waschen des Gases. Die Eigenwärme des heißen Gases und die Bildungswärme des Sulfats genügten, um die Verdichtung von Wasserdampf im Gloverturn und damit die Verdünnung der sauren Salzlösung zu verhüten.

SCHOLZ und THIEME (*W. I.* 1880), NEMAYER (*D. R. P.* 24511) und WELLSFEIN (*D. R. P.* 28762) versuchten, das Verfahren der unmittelbaren Salzgewinnung bei der Destillationskokerei anzuwenden, doch blieben ihre Bemühungen fruchtlos. Erst FRANZ BRUNCK (*D. R. P.* 167022 und *E. P.* 8287 [1903]) gelang es, festes Ammoniumsulfat aus Kokereigasen unmittelbar darzustellen. BRUNCK behandelt die heißen Gase mit Schwefelsäure von 80–85°, deren Temperatur durch die Eigenwärme der Gase und im Notfall noch durch Dampfheizung aufrecht erhalten werden soll. Das Gas durchstreicht erst den Hauptsättiger und darauf den Nachsättiger. In letzteren fließt die frische Säure ein und läuft zum Hauptsättiger über, aus dem das Salz abgeschöpft wird. Da die Gase nicht teerfrei sind, erhält man jedoch unreines Salz. HEINEMANN (*D. R. P.* 166380) empfiehlt, das Gas derart dem Säurebad zuzuführen, daß der Teer von der Oberfläche fortgeblasen wird, doch ist das erfolglos. Nach einem späteren Patent (*D. R. P.* 181384) will BRUNCK den Teer durch Schleudern der Gase oberhalb ihres Taupunktes für Wasser, der je nach der Kohle

und ihrer Feuchtigkeit von  $55^{\circ}$ – $81^{\circ}$  schwankt, von der Wärmest. festlegen; die Ergebnisse des Verfahrens sollen durchaus befriedigend sein (St. u. E. 30, 1767 [1909]).

Während des letzten Jahrzehntes hat man sich sehr eingehend mit der unmittelbaren Gewinnung des Ammoniaks aus Kokereigasen beschäftigt und es ist weit durchgeführt, daß sie bereits seit etwa 7 Jahren auf vielen Hochofengaswerken mit gutem Erfolg hat eingeführt werden können. Die verbreitetsten Varianten dieser Art sind die von Dr. C. OTTO & Co. in Dahlhausen i. d. Ruhr und von H. KOPPER in Essen-Ruhr. Beide haben das gemeinsam, daß die mit dem Hochofengas entstehenden Destillationsgase in Sättigungskästen, die den bei der Sulfatfabrikation aus Gaswasser gebräuchlichen entsprechen, mit einer sauren Ammoniumlösung im unterbrochenen Betriebe behandelt werden. Die Säure fließt dem Kasten ebenfalls zu und das Salz wird ebenfalls fortgeschafft. Das Mutterlauge wird am Gas schleuder geht ebenfalls stets in den Kasten zurück. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht hauptsächlich in der Art, wie der Teer aus dem Gas abgeschieden wird.

Das gewonnene Sulfat ist rein weiß und enthält mindestens 25,25%  $NH_3$  und 0,25% freie  $H_2SO_4$ . Man kann es ohne weiteres lagern und braucht es weder zu trocknen, noch zu darren.

Eine entwicklungsgeschichtliche Studie über die unmittelbare Salzgewinnung hat OHNESORGE (St. u. E. 1910, 113) geliefert und dabei besonders die Unterschiede zwischen dem Verfahren von OTTO und von KOPPER hervorgehoben. GRUBER (Rev. g. Ch. p. et appl. 14, 233 [1911]) bringt eine vergleichende Darstellung der Verhältnisse bei den verschiedenen Formen der unmittelbaren Salzgewinnung auf Grund der von PETERS mitgeteilten Betriebsversuche. RAU (St. u. E. 1910, 1425) stellt dies in folgender Weise dar: Kokskohlen ergeben für 1 bzw. trockenes Gas (bei  $0^{\circ}$  und 760 mm) 10,2–12,6 g  $NH_3$ , ferner je nach dem Wassergehalt 140–747 g  $H_2O$ -Dampf, im ungünstigsten Falle also 10,2 g  $NH_3$  und 747 g  $H_2O$ -Dampf. Bei der Abkühlung schlägt sich von diesem Dampf so viel nieder, daß das Gas gesättigt bleibt; von den 747 g z. B. bei  $0^{\circ}$  742 g, bei  $30^{\circ}$  712 g, bei  $70^{\circ}$  391 g, bei  $80^{\circ}$  42 g, beim Taupunkt  $81^{\circ}$  und darüber nichts. Dies Kondenswasser enthält also bge  $NH_3$  (10–15% des gesamten) und so viel flüchtiges, daß seine Siedetemperatur aus dem Wasser der des im Gas verbleibenden gleich ist, bei gewöhnlicher Temperatur wird etwa die Hälfte des Ammoniaks abgeschieden. Beim Abtreiben desselben aus dem Gaswasser mischen sich ihm etwa 2 kg Dampf auf 100 kg Gaswasser bei. Trifft nun das Gas mit dem Ammoniak, dem im Gas verbliebenen und dem mit dem Ammoniak wieder zugeführten Dampf in die Säurebad, so wird durch die Sulfatbildung Wärme frei, die sich nach THOMES'S Bestimmungen für gasförmiges Ammoniak, 60er Saure, festes Sulfat und dampfförmiges Säurewasser auf 40 W. E. für 34 g  $NH_3$  berechnet. Beim Behaltungsanstande des Dauerbetriebs muß die dem Bade zugeführte und die darin entwickelte Wärme gleich der durch die Gase, den Dampf und das Sulfat abgeführten Wärme sein, woraus sich die Badtemperatur berechnet. Die unter Annahme einer spec. Wärme von 0,35 für 1 ccm trockenes Gas, 0,465 für 1 kg Dampf von  $0^{\circ}$ , 0,421 für 1 kg Dampf von  $100^{\circ}$ , 0,520 für 1 kg  $NH_3$ -Gas, 0,41 für 1 kg 60er Saure, 0,35 für 1 kg Sulfat berechneten Badtemperaturen sind im Schaubild Abb. 150 durch eine Kurve dargestellt, ebenso die für eine Abkühlung von 10% berechneten.

Die abziehenden Gase haben dieselbe Temperatur, können aber aus der Sulfatlösung weniger Dampf mitführen als aus Wasser von gleicher Temperatur, weil die

Spannkraft des Dampfes geringer ist. Aus den Versuchen von TAMMANN und GIELACH kann man für die Dampfspannung des Bades die Formel:  $p = P(1 - 0,00235g - 0,004s)$  ableiten, worin  $P$  die Spannung aus reinem  $H_2O$ ,  $g$  die Gramme Sulfat und  $s$  die Gramme freie Säure auf 100  $g$   $H_2O$  im Bade bedeuten,  $g$  ergibt sich für die einzelnen Temperaturen aus den Bestimmungen von MULDER,  $s$  ist meist 2,8 ( $\approx 1,5\%$ ). Aus der Badspannung ergibt sich dann das Gewicht Dampf, das von 1 cbm trockenen Gases entführt werden kann. Diese Mengen sind in einer dritten Kurve dargestellt, in einer vierten die wirklich abzuführenden.

Die Kurven zeigen, daß man das Gas auf jede beliebige Temperatur bis zu  $5^\circ$  herab abkühlen kann, ohne es wieder erwärmen zu müssen. Die Temperatur des Bades ist dank der Reaktionswärme stets höher als nötig. Am geringsten ist der Temperaturüberschuß beim Taupunkt des Gases. Hier können Schwierigkeiten entstehen, wenn das Gas verhältnismäßig viel fixes  $NH_3$  enthält, dessen Reaktionswärme natürlich geringer ist und bei Sulfid, namentlich aber bei Chlorid, negativ

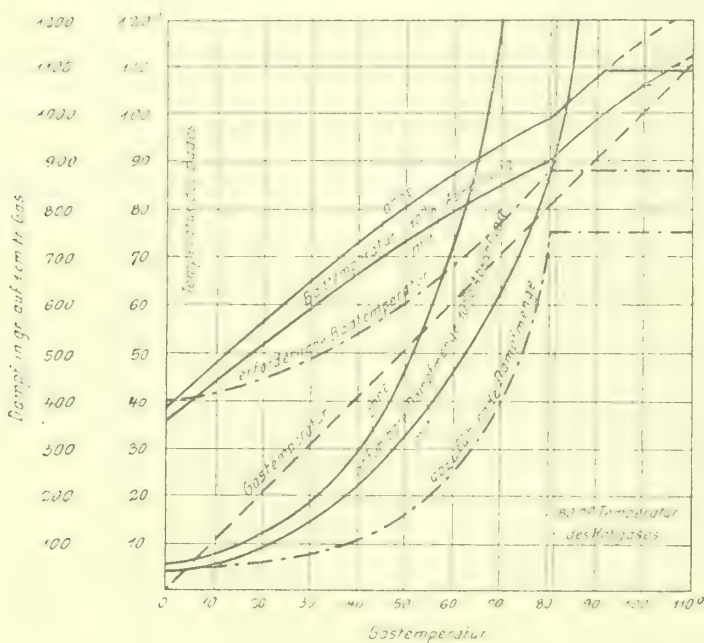


Abb. 150.

wird. Sind z. B. 10% des Ammoniaks als Chlorid vorhanden, so ergibt sich bei Einführung des Gases mit dem Taupunkt eine Badtemperatur von  $95^\circ$  ohne und  $87^\circ$  mit Abkühlung, während die erforderliche  $88^\circ$  ist; man muß dann also die Abkühlung beschränken oder das Gas wärmer eintreten lassen. Bei sächsischen Kohlen sind bis 80% des  $NH_3$  als Chlorid vorhanden, so daß beim Taupunkt die Badtemperatur nur  $72^\circ$  betragen würde. Meist ist aber der Prozentsatz an fixem  $NH_3$  viel

geringer, oberschlesische Kohle gibt z. B. nur 3–8%. Außerdem sind die fixen Salze schon oberhalb des Taupunktes als Staub und Nebel im Gas enthalten und werden daher bei der Entteerung mit abgeschieden. Die Befürchtung SCHREIBERS (J. G. 1910, 244), daß ohne Abkühlung viel Chloride ins Bad gelangen und dem Gas einen schädlichen Gehalt an Salzsäure erteilen könnten, ist grundlos. Da, wo die Kohle trocken in den Ofen kommt, wie in Gasanstalten, liegt der Taupunkt ohnehin soviel niedriger (bei  $60^\circ$ ), daß gar keine Schwierigkeiten entstehen können. Immerhin empfiehlt es sich aber, bei Kohlen mit sehr viel fixem Ammoniak die Gase etwas unter den Taupunkt zu kühlen, um sicher alles fixe Salz zu entfernen, und andererseits muß dabei das mit dem Teere ausfallende Ammoniak schon deshalb wieder dem Gase als freies zugeführt werden, weil sonst wegen allzu geringen Ammoniakgehaltes die Reaktionswärme zu klein und die Badtemperatur zu niedrig wird.

Nach PRIMER (*J. G.* 1911, 1272) arbeitet man auf Mont-Cous über, daß man das Gas auf  $30^{\circ}$  abkühlt und im Tauchglas vom Teere befreit, dann vermischelt man es mit den Ammoniakdämpfen des Abtreibers, der das beim Kühlen abgeschiedene Gaswasser verarbeitet, und führt es darauf ohne weitere Vorwärmung in den Sättiger (s. a. *E. P.* 11442 [1909]).

SCHILLER (*J. G.* 1910, 244) hat Versuche darüber angestellt, welchen Einfluß die unmittelbare Salzgewinnung auf das Gas hat, und hat festgestellt, daß eine Änderung des Gases nicht eintreten, man mithin das Verfahren unbesorgt auch auf Gaswerken einführen kann. FÜRST (*J. G.* 1911, 1029) empfiehlt für Gaswerke besonders das Verfahren von KOPPEL.

STANLEY COOPER (*J. Gaslight*, 109, 496 [1910]) will das Rohgas vor dem Einleiten in Säure unter hohem Drucke in ein Filter aus Sackleinwand, das mit Koks und Stiegeisen gefüllt ist, einführen und es dann plötzlich entspannen. Das Gas soll dann völlig freisetzt sein. Für kleinere Gaswerke empfiehlt MASON (*J. Gaslight*, 112, 474 [1910]), das befreite Gas in Schwefelsäure von  $30^{\circ}\text{Bé}$  zu setzen und regelmäßig Säure zuzusetzen, bis  $26-29^{\circ}\text{Bé}$  erreicht sind. Dann zieht man dauernd Lösung, die man durch Säure ersetzt, ab, filtriert sie durch Sand und dampft sie mit verlorener Wärme ein; s. ferner HESSE, *D. R. P.* 227946 und COLLEY, *D. R. P.* 240190.

Die bereits eingangs vorläufig Abgeschmitteten Versuche, Ammoniak mittels Salzlösungen aus dem Gase auszuwaschen, sind in den letzten Jahren ebenfalls wieder aufgegriffen worden, u. zw. vom WATSON FRIK. Während man damals jedoch darauf ausging, das Ammoniak zugleich als Salz, u. zw. als Chlorid, bzw. Sulfat zu gewinnen, strebt FRIK zunächst nur die Bindung des Ammoniaks an Säuren zum Zwecke der Absorption an und versetzt das erhaltene Salz nachher wieder, um freies Ammoniak zu gewinnen. Nach seinem *D. R. P.* 176746 wäscht man Kohlendestillationsgas, die neben  $\text{NH}_3$  noch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  enthalten, mit Salzlösungen solcher Basen, die als Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Cyanide oder Sulfide beim Erwärmen  $\text{NH}_3$  aus seinen flüchtigen Verbindungen auszutreiben vermögen. Dabei sollen diese Gase eine zur Bindung der flüchtigen Säuren ausreichende Menge  $\text{NH}_3$  enthalten. Aus der ausgebrauchten Waschflüssigkeit werden das  $\text{NH}_3$  und die flüchtigen Säuren durch fraktioniertes Erhitzen ausgetrieben; die Waschflüssigkeit kann dann von neuem zum Waschen des Gases benutzt werden. Nach *D. R. P.* 185419 desselben Erfinders wendet man zum Auswaschen besonders Magnesiumsalzlösungen an, da diese sich als beste Waschsätze erwiesen haben. Die konz. Lösungen neigen jedoch dazu, bei der Absorption vorwiegend wie beim Aufkochen des Ammoniaks zu erstarren. Dies verhindert man durch Zusatz von Ammonium- oder Alkalisalzen, die zweckmäßig dieselbe Säure wie das Magnesiumsalz enthalten. Beim Erhitzen der gesättigten Waschflüssigkeit entweicht zuerst fast reines  $\text{CO}_2$ , zum Schlusse  $\text{NH}_3$  mit dem Reste der Kohlensäure.

Später (*D. R. P.* 214662) hat dann FELD versucht, das Ammoniak als festes Salz auszufällen, u. zw. durch Waschen des Gases mit konz. Lösungen, bzw. Aufschwemmungen solcher Salze, die wie die Ferrisalze der Alkalien, Erdalkalien, des  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{Zn}$  schwerlösliche Doppelsalze mit Ammoniak bilden. Und um bei seinen Verfahren die etwaige Verdichtung von Wasserdämpfen und die dadurch bedingte Verdünnung der Lösungen zu verhindern, will er nach *D. R. P.* 214070 das ungewaschene Gas mit anderen Gasen (wohl mit kaltem, gereinigtem Gas) so weit verdünnen, daß der Taupunkt unterhalb der Ausströmtemperatur liegt, s. auch die *D. R. P.* 210110 und 219771.

Die FILDschen Verfahren sind versuchsweise angewandt worden, haben jedoch keinen Eingang in den praktischen Betrieb gefunden.

c) Die Ammoniumsulfatgewinnung unter Benutzung des im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoffes.

Ein altes Problem der Gasreinigung ist die gleichzeitige Gewinnung des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffes aus dem Gase, u. zw. derart, daß der Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd oxydiert wird und letzteres zur Bindung des Ammoniaks als Sulfit dient. Das Sulfit soll dann gegebenenfalls zu Sulfat oxydiert werden. Schon LAMING hat in seinem *E. P.* vom 29. Mai 1852 auf diese Möglichkeit hingewiesen, und MARIOTTE (*J. Gaslight*, 1876, II, 381) hat dies Verfahren dahin ausgebildet, daß er Gaswasser in einem Skrubber mit  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen behandelte und die entstandene Bisulfitlösung zum Waschen des Gases benutzte. War die Flüssigkeit genügend angereichert, so wurde sie zur Krystallisation eingedampft. J. und I. ADDIE (*E. P.* 4758 [1882]) führen Schwefeldioxyd in die Gichtgase der Steinkohlenhochöfen ein und waschen das entstandene Ammoniumsulfit mit Wasser aus. Nach LUNGE (Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., Braunschweig 1912, 172) soll dies Verfahren auf einer Hütte zu Coatbridge in Betrieb gewesen sein. A. P. PRICE (*E. P.* 6983 [1884]) empfiehlt dasselbe Verfahren zur  $\text{NH}_3$ -Gewinnung bei der Leuchtgasfabrikation. YOUNG (*E. P.* 1310 [1880]) will den Schwefelwasserstoff, der beim Abtreiben des Ammoniaks aus Gaswasser mit entweicht, in einer Feuerung zu Ammoniumsulfit verbrennen, doch dürfte dabei ein großer Teil des Ammoniaks zerstört werden.

Neuerdings sind die Bestrebungen, das Ammoniak mittels  $\text{SO}_2$  aus dem  $\text{H}_2\text{S}$  des Gases zu binden, von BURKHEISER und von FELD wieder aufgenommen worden. BURKHEISER arbeitet nach seinem *D. R. P.* 212209 derart, daß er das teerfreie Rohgas nach etwaiger Vorwärmung über eine Kontaksubstanz, z. B. Raseneisenerz bei dunkler Rotglut etwa  $400^\circ$ , leitet. Es tritt dann eine Oxydation des  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , bzw.  $\text{SO}_3$  ein und man kann aus dem Gase dann  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durch Waschen mit Wasser gewinnen. Das  $\text{NH}_3$ , welches bei der vorgängigen Kühlung des Gases abgeschieden worden ist, soll nach *D. R. P.* 215907 durch einen Luft- oder Gasstrom aufgenommen und mit diesem dem mit der Kontaktmasse zu behandelnden Gase zugeführt werden. Es ist nun nicht erforderlich, das Verfahren in einem Arbeitsgang auszuführen, vielmehr empfiehlt BURKHEISER (*D. R. P.* 217315), den Schwefelwasserstoff zunächst in der üblichen Weise durch das Raseneisenerz zu absorbieren und darauf die gesättigte Masse mittels eines Luftstroms so stark zu oxydieren, daß  $\text{SO}_2$  entsteht. Der  $\text{SO}_2$ -haltige Stickstoffstrom wird dann mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  gewaschen, und die dabei entstehende Lösung von  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$  dient nun zur Absorption des Ammoniaks aus dem Gase.

Das Raseneisenerz wird vor seiner Verwendung auf eine bestimmte, über  $100^\circ$  liegende Temperatur erhitzt, gibt dabei einen Teil seines Hydratationswassers ab und wird tiefrot und sehr porös. Es wird im Gegensatze zu gewöhnlicher Gasreinigungsmasse in trockenem Zustand benutzt und im Reiniger 2–3 m hoch aufgeschichtet.

Das nach BURKHEISERS Verfahren gewonnene Salz ist keineswegs reines Sulfit, sondern enthält 60% Sulfat. Man soll es durch Oxydation an der Luft in der Wärme völlig zu Sulfat oxydieren können. Reines Sulfat will der Erfinder nach *D. R. P.* 223713 dadurch gewinnen, daß er bei der Oxydation der ausgebrauchten Masse einen Luftüberschuß anwendet und das O-haltige Gemisch aus N und  $\text{SO}_2$  bei

hoher Temperatur oder Kontaktkatalysen: Eisenoxyd, Platinsäure u. ä. führt, um das  $SO_2$  in  $SO_3$  zu verwandeln; s. ferner dazu *D. R. P.* 223461 und 230737.

BURKHARDTS Verfahren ist versuchsweise auf den Glaseisen in Hamburg und Berlin-Tegel sowie in der Kokerei Flémelle Grande bei Lüttich in Betrieb gewesen, zu einer dauernden Einführung ist es noch nicht gekommen.

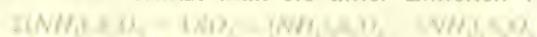
FELD (*Z. ang. Chem.* 1912, 705–711) bewirkt die Bindung des Ammoniaks an den Schwefel des Gases in völlig anderer Weise. Es absorbiert das  $NH_3$  zunächst mit Lösungen von Zink oder Ferrosulfat, wobei sich z. B. bildet:



Der entstandene Schlamm von  $FeS$  wird nun mit  $SO_2$  behandelt, und es entsteht dann je nach den Mengenverhältnissen Eisenthiosulfat oder Tetrathionat:



Beide Salze sind leicht löslich und ihre Lösungen werden nun zum Waschen des Gases benutzt. Dabei fällt wieder Schwefelwasser aus, und in der Lösung fällen Ammoniumsulfat, bzw. Tetrathionat. Durch Einleiten von  $SO_2$  bringt man das Eisen wieder in Lösung und fährt in dieser Weise fort, bis die Lösung 30–40% Ammoniumsulfat enthält. Dann erhitzt man sie unter Einleiten von  $SO_2$ :



Es entsteht also aus den Thionaten Ammoniumsulfat neben  $SO_2$  und S.  $SO_2$  kehrt unmittelbar in den Betrieb zurück und S wird zu  $SO_2$  verbrannt. Das in der Lösung enthaltene Eisenthionat geht ebenfalls in Sulfat über. Daher behandelt man die erhaltene Lösung nochmals mit Rohgas, um  $Fe$  als  $FeS$  auszufällen, filtert es ab und dampft zur Kristallisation ein (über die Ausführung des Verfahrens s. Labor-Koch, Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., Braunschweig 1912, 165–170; im übrigen vgl. *E. P.* 3061 [1909], *Ind. P.* 154598, *Hydrocarbon. J. G.* 1910, 956). Das Verfahren ist versuchsweise in Hamburg in Betrieb gewesen und ist zurzeit (1913) noch in Königsberg in Versuchsbetrieb. Es zur dauernden Einführung zu bringen ist noch nicht gelungen.

RAHTJEN will nach *D. R. P.* 226107 [1908] das  $NH_3$  unmittelbar an  $SO_2$ , ev. daneben auch an  $CO_2$  binden und diese Säuren dann durch Schwefelsäure wieder austreiben, um sie rein zu gewinnen. R. HART (*D. R. P.* 215157 [1910]) empfiehlt, den  $H_2S$  aus dem Gaswasser zu verbrennen und die  $SO_2$  dem Gase zum Zwecke der Ersparung von  $H_2SO_4$  zuzusetzen, ein Vorschlag, der nichts weniger als neu ist. COLETT und ECKARDT (*Norw. P.* 19972 [1909]) leiten  $NH_3$ ,  $SO_2$  und Luft in Wasser, wobei ein Gemenge von Sulfat und Sulfit entsteht, letzteres soll durch Behandlung mit Luft in Rieseltürmen zu Sulfat oxydiert werden. Schließlich wollen die CHEMISCHE INDUSTRIE A. G. und FRANZ WOLF (*D. R. P. A. C.* 18248) das  $NH_3$  des Gaswassers austreiben und mit den  $SO_2$ -haltigen Rauchgasen der Koksöfen zusammenmischen, so daß Sulfit entsteht. Das Sulfit wird nach *D. R. P.* 215153 [1909] in flüchtigem Zustand in einem geschlossenen, heizbaren Behälter bei 30–70° in fein verteilter Form durch Luft oxydiert.

FRANCIS empfiehlt im *D. R. P.* 222916 [1909] and im *A. P.* 805415 [1908] das Ammoniak mit  $(NH_4)HSO_4$  zu absorbieren. Das entstandene Sulfit wird auf 300–400° erhitzt und zerfällt dabei in Ammoniak, Pyrosulfit und reines  $NH_3$ . Das Gemisch der beiden Salze wird von neuem zur Adsorption von  $NH_3$  benutzt. Das Verfahren soll vornehmlich zur einfachen Gewinnung von reinem Ammoniak dienen.

Das Ammoniumsulfat ist ein rhombisch kristallisierendes, farbloses Salz ohne Kristallwasser und hat eine  $D$  von 1,77. Es enthält in chemisch reinem Zustand 21,237 %  $N$ , bzw. 25,82 %  $NH_3$ . Seine Löslichkeit in  $H_2O$  beträgt für 100 T.:

bei 0° = 71,00 T.	bei 60° = 86,90 T.
„ 10° = 73,65 „	„ 70° = 89,55 „
„ 20° = 76,30 „	„ 80° = 92,20 „
„ 30° = 78,95 „	„ 90° = 94,85 „
„ 40° = 81,60 „	„ 100° = 97,50 „
„ 50° = 84,25 „	

Nach neueren Untersuchungen von SMITH (*J. Gaslight*, 1911, 113, 677) schmilzt das Sulfat nicht, sondern beginnt schon unter 100° sich unter Ammoniakabgabe zu zersetzen. Bei 300° ist der Zerfall vollständig. Es entsteht dabei  $(NH_4)HSO_4$ , das bei 140° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Sulfitbildung zerfällt. Auch BERZELIUS kennt bereits dies Verhalten des  $(NH_4)_2SO_4$ .

Das Sulfat des Handels ist meist etwas grau oder gelblich und soll nicht mehr als 1,5 % freie  $H_2SO_4$  enthalten (*J. G.* 1910, 240). Der vorgeschriebene Mindestgehalt beträgt 24,5 %  $NH_3$ .

Das  $(NH_4)_2SO_4$  wird seiner Hauptmenge nach als Stickstoffdünger an Stelle von Chilesalpeter verwendet; s. Düngemittel. Im übrigen dient es als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Ammoniumverbindungen.

**8. Ammoniumthiosulfat**  $(NH_4)_2S_2O_3$ . Schering stellt nach D. R. P. 202502 und 202503 ein natriumhaltiges Thiosulfat her. Ammoniumchlorid und Natriumthiosulfat werden in konz. Lösung bei 100° umgesetzt und bei derselben Temperatur getrennt. Man schmilzt 150 kg  $Na_2S_2O_3$ , verrührt sie bei 95–100° 1 Stunde lang mit 60 kg fein geriebenem  $NH_4Cl$  und trennt in heizbarem Druckfilter vom Bodenkörper. Die Lösung enthält dann 42 %  $(NH_4)_2S_2O_3$  und 17 %  $Na_2S_2O_3$ . Das reine Thiosulfat gewinnt man durch Umsetzen von Calciumthiosulfat mit Ammoniumcarbonat. Es kristallisiert in monoklinen Tafeln oder Prismen und zerfließt an der Luft. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt es sich fast völlig unter Abgabe von  $NH_3$  und  $H_2S$  und Sublimation von  $(NH_4)_2SO_4$ , während S zurückbleibt. Seine Lösung dient als Fixierbad in der Photographie.

### Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Erzeugung von Ammoniakverbindungen.

Die Wirtschaftlichkeit der Ammoniakgewinnung hängt von sehr vielen Umständen ab, insbesondere spielen die örtlichen Verhältnisse und die Marktlage eine wichtige Rolle. Um jedoch ein ungefähres Bild über diesen Gegenstand zu geben, seien Berechnungen mitgeteilt, welche die JULIUS PINTSCH A.-G., Berlin, für ihre eigenen Anlagen ermittelt hat.

**A. Für Anlagen zur Gewinnung von schwach verdichtetem Ammoniakwasser (16–18 %  $NH_3$ ), stark verdichtetem Ammoniak (ca. 25 %  $NH_3$ ) und Sulfat aus 10 cbm normalem Gaswasser in 24 Stunden.**

Der Gehalt an Gesamtammoniak im Gaswasser betrage 1,8 %. Es wird vorausgesetzt, daß die nötige Kesselheizfläche zur Dampferzeugung zur Verfügung steht, ein besonderer Kessel also nicht erforderlich ist.

Der Berechnung wird die Erzeugung von jährlich 1500 cbm Gaswasser, die in 150 Tagen verarbeitet werden können, zugrunde gelegt.

Bemerkung: Die nachfolgenden Rentabilitätsberechnungen sollen nur einen Anhalt geben für den bei Beschaffung der einzelnen Anlagen zu erwartenden Gewinn. Die eingesetzten Preise und Verbrauchsmengen sind daher nur mittlere Werte, die entsprechend den jeweilig herrschenden Verhältnissen verändert werden müssen.

## Kostenberechnung

Nr.	Uebersicht	Kosten		
		1. M.	2. M.	3. M.
1.	Verzinsung und Amortisation (5%+2%) für die Baulichkeiten in Eisenwerk für die Anlagekosten (Kosten M. 2500) —	175	175	175
2.	Verzinsung und Amortisation der Apparate nebst Zubehör (5%+2%) für die Schwefelgewinnung in Holzgas (Kosten des Aufwandes mit M. 900) —	900	—	—
3.	Verzinsung und Amortisation der Apparate nebst Zubehör für die Starkverdichtung (5%+2%) in Holzgas (Kosten des Aufwandes mit M. 1000) —	—	1000	—
4.	Verzinsung und Amortisation der Apparate nebst Zubehör für die Sulfatgewinnung (5%+2%) in Holzgas (Kosten des Aufwandes mit M. 600) —	—	—	1050
5.	Preisvermerk für Dampfkessel zur Kältemittelherstellung und Destillation von 1 cbm Kältemittel (mithin 20000 cbm Kältemittel) mithin für 150000 kg Kältemittel (Kosten des Aufwandes mit M. 2500) —	2500	2500	2500
6.	Kalk zum Gießen der festen Ammoniumsulfatmengen. Annommen, es wären 0,36% fix, das ist der fünfte Teil des oben genannten Gesamtammoniaks (20%) so müßten wir 10000 kg Kalk zum Gießen von 12000 kg aufzuwenden sein; mithin für 1500 cbm 12000 kg. Bewertet man 100 kg Kalk mit M. 1,60, so kosten 12000 kg —	192	192	192
7.	Kühlwasser für Verdichtungskühler, Rückflußkühler und unter Umständen Abgaskühler. Zur Kühlung wird ungefähr die doppelte Menge Wasser gebraucht, als verdunstet bei der Verarbeitung kommt; mithin 3000 cbm. Bewertet man 1 cbm Wasser mit M. 0,05, so kosten 3000 cbm —	150	150	150
8.	Schwefelsäure zur Bindung des Ammoniaks. Bei 1,8% igem Wasser und in 1500 cbm 27000 kg Ammoniak enthalten. An Schwefelsäure von 60° Be. ist nun etwa 10000 kg Schwefelsäure erforderlich. Der Preis der Schwefelsäure von 60° Be. ist nun etwa 4,00 M. pro 1000 kg —	—	—	4000
9.	Lohn für Arbeiter. Der Arbeiterlohn beträgt von 1000 cbm Kältemittel und in 150 Tagen enthalten. Der Arbeiterlohn beträgt (22 Stunden) 1000 M. pro Arbeiter. Der Lohn für zwei Arbeiter beträgt mit M. 2000 —	2000	2000	2000
10.	Kosten für Transport und sonstigen sonstigen Teilleistungen —	50	50	50
11.	Kosten für Heizung. Preis für Kältemittelherstellung und Destillation der Kältemittel. Mithin der Kältemittelherstellung und Destillation —	100	100	100
Summe der Kosten		5075	5075	5075

## Einnahmen

Pos.	Gegenstand	1 Schwach- verdichtung M.	2 Stark- verdichtung M.	3 Sulfat M.
1	Aus der jährlich erzeugten Gaswassermenge von 1500 cbm mit einem Ammoniakgehalt von 1,8% werden 150 t schwachverdichtetes Ammoniakwasser mit 18% Ammoniak gewonnen. Bewertet man hiervon 1 t (180 kg Ammoniak enthaltend) mit M. 144,—, so ergibt sich eine Einnahme von . . . . .	21600,—	—	—
2	Aus der jährlich erzeugten Gaswassermenge von 1500 cbm mit einem Ammoniakgehalt von 1,8% werden 108 t starkverdichtetes Ammoniakwasser mit 25% Ammoniak gewonnen. Bewertet man hiervon 1 t (250 kg Ammoniak enthaltend) mit M. 205,—, so ergibt sich eine Einnahme von . . . . .	—	22140,—	—
3	Als schwefelsaures Ammonium (Sulfat) erhält man fast die gleiche Gewichtsmenge der vorgelegten Schwefelsäure von 60° Bé., nämlich 108000 kg. Der ungefähre Marktpreis für 100 kg Sulfat (ca. 25% Ammoniak enthaltend) betrage M. 24,—. Für 108000 kg erhält man somit . . .	—	—	25920,—
4	Von diesen Einnahmen würden noch in Abzug zu bringen sein 1–2% für unvermeidliche Verluste an Ammoniak ca.	450,—	450,—	450,—
Summe der Einnahmen		21150,—	21690,—	25470,—

## Zusammenstellung

Pos.	Gegenstand	1 Schwach- verdichtung M.	2 Stark- verdichtung M.	3 Sulfat M.
1	Gesamteinnahmen . . . . .	21150,—	21690,—	25470,—
2	Gesamtausgaben . . . . .	3827,—	3977,—	8837,—
3	Mithin verbleibt ein Überschuß von . . . . .	17323,—	17713,—	16663,—
4	Bei der Annahme, daß das Gaswasser bisher pro 1 kg Ammoniak mit M. 0,25 verkauft worden ist, würde von diesem Überschuß noch abzuziehen sein . 27000:0,25=	6750,—	6750,—	6750,—
5	Der wirkliche Reingewinn stellt sich dann auf . . . . .	10573,—	10963,—	9883,—

**B. Für Anlagen zur Gewinnung von technisch reinem und chemisch reinem Salmiakgeist bis zur größten Stärke sowie von flüssigem Ammoniak aus 20 cbm normalem Gaswasser in 24 Stunden.**

Der Gehalt an Gesamtammoniak im Gaswasser betrage 1,8%. Es wird vorausgesetzt, daß die nötige Kesselheizfläche zur Dampferzeugung zur Verfügung steht, ein besonderer Kessel also nicht erforderlich ist.

Der Berechnung wird die Erzeugung von jährlich 3000 cbm Gaswasser, die in 150 Tagen verarbeitet werden können, zugrunde gelegt.

Man beachte auch die Bemerkung unter A.

## Ausgaben.

Pos.	Gegenstand	Kosten		Pensions- Amortisation
		Grund- kosten	Grund- kosten	
		Mk.	Mk.	Mk.
1	Verzinsung und Amortisation für die Baulichkeiten (5%+2%) in Höhe von 7% des Anlagekapitals von ca. M. 4000,-	280,-	280,-	280,-
2	Verzinsung und Amortisation der Apparate nebst Zubehör für technisch reinen Salmiakgeist (5%+10%) in Höhe von 15% des Anlagekapitals von ca. M. 16000,-	2400,-		
3	Verzinsung und Amortisation der Apparate nebst Zubeh. für chemisch reinen Salmiakgeist (5%+10%) in Höhe von 15% des Anlagekapitals von Mk. 16000,-		2400,-	
4	Verzinsung und Amortisation der Apparate nebst Zubehör für die Ammoniakverflüssigung (einschl. etwa 500 Stahlflaschen für je M. 45,-), (5%+10%) in Höhe von 15% des Anlagekapitals von M. 44500,-			6675,-
5	Brennmaterial für Dampfkessel. Zur Kohlesäureausscheidung und Destillation von 1 cbm Gaswasser werden ca. 250 kg Dampf gebraucht, mithin für 3000 cbm Gaswasser 750000 kg. Zur Erzeugung dieses Dampfes sind bei 7facher Verdampfung ca. 107000 kg Brennstoff erforderlich. Wird Steinkohle im Werte von M. 2,- für 100 kg zugrunde gelegt, so kosten 107000 kg . . . . .	2140,-	2140,-	2140,-
6	Kalk zum Zersetzen der fixen und der noch nach der Kohlesäureausscheidung vorhandenen flüchtigen Ammoniakverbindungen. Angenommen, es wären 12 kg von gutem Kalk pro 1 Gew.-% Ammoniak erforderlich, so sind für 1,8% ca. 21 kg für 1 cbm Gaswasser nötig. Bewertet man 100 kg Kalk mit M. 1,60, so kosten 63000 kg . . . . .	1008,-	1008,-	1008,-
7	Kühlwasser für Rückflußkühler, Gaskühler Kondenswasserkühler und Absorber. Zur Kühlung wird ungefähr die 4fache Menge Klarwasser gebraucht, wie Gaswasser zur Verarbeitung kommt, mithin 12000 cbm. Bewertet man 1 cbm Wasser mit M. 0,05, so kosten 12000 cbm . . . . .	600,-	600,-	600,-
8	Kühlwasser für den Ammoniakkompressor. Hierfür wird ungefähr die doppelte Menge an Klarwasser gebraucht, wie Gaswasser zur Verarbeitung kommt, also 6000 cbm zu je M. 0,05 . . . . .			300,-
9	Verbrauch an technischem Ätznatron. Er hängt von der Aufmerksamkeit der Bedienung ab. Legt man bei der Gewinnung von technisch reinem Salmiakgeist für 1 cbm Gaswasser 1/2 kg und bei chemisch reinem Salmiakgeist und Verflüssigung 1 kg Ätznatron zugrunde, so sind für 3000 cbm 1500, bzw. 3000 kg erforderlich. 100 kg Ätznatron von 100% wasserfreien Silicate kosten M. 1,-, mithin . . . . . 1500 kg und . . . . . 3000 kg	1500,-	600,-	600,-
10	Verbrauch an Knochenkohle (Erbsengröße). Er hängt von der Menge der mit dem Gaswasser in den Abtreibeapparat gelangenden Teerverbindungen ab. Nimmt man an, daß die Knochenkohle — d. h. die Knochenkohle — dämpfen unbrauchbar werden und deshalb pro 1 cbm Gaswasser bei technisch reinem Salmiakgeist 1 kg, bei chemisch reinem Salmiakgeist und Verflüssigung 2 kg Knochenkohle erforderlich sind, so sind für 3000 cbm 3000 kg bzw. 6000 kg Knochenkohle erforderlich. 100 kg Knochenkohle mögen M. 28,- kosten, mithin . . . . . 84000 kg und . . . . . 168000 kg	84000,-	168000,-	168000,-

Pos.	Gegenstand	4a	4b	5
		Salmiakgeist technisch rein Mk.	chemisch rein Mk.	Flüssiges Ammoniak Mk.
	Vortrag . . . . .	7598, —	8768, —	13343, —
11	Löhne für Arbeiter. Die jährliche Erzeugung von 3000 <i>cbm</i> Gaswasser wird in 150 Tagen verarbeitet. Für jede Arbeitsschicht (12 Stunden) sind 2 Arbeiter erforderlich; als Lohn für jede werden M. 9, — zugrunde gelegt. Die Lohnausgabe beträgt somit in 150 Tagen . . . . .	2700, —	2700, —	2700, —
12	Kosten für Reparaturen und Ersatz leicht zerbrechlicher Teile ca. . . . .	150, —	150, —	150, —
13	Kosten für Dichtungs-, Putz- und Schmiermaterial, Beleuchtung des Arbeitsraumes, Abfahren der Kalkrückstände und Verschleiß des G. . . . .	450, —	450, —	450, —
	Summe der Ausgaben	10898, —	12068, —	16643, —

## E i n n a h m e n.

Pos.	Gegenstand	4a	4b	5
		Salmiakgeist technisch rein M.	chemisch rein M.	Flüssiges Ammoniak M.
1	Aus der jährlich erzeugten Gaswassermenge von 3000 <i>cbm</i> mit einem Ammoniakgehalt von 1,8% werden gewonnen 216 <i>t</i> technisch reiner Salmiakgeist mit 25% $NH_3$ und dem <i>spez. Gew.</i> von 0,91. Bewertet man hiervon 1 <i>t</i> (250 <i>kg</i> Ammoniak enthaltend) mit M. 275, —, so ergibt sich eine Einnahme von . . . . .	59400, —	—	—
2	Aus den jährlich erzeugten Gaswassermengen von 3000 <i>cbm</i> mit einem Ammoniakgehalt von 1,8% werden gewonnen 216 <i>t</i> chemisch reiner Salmiakgeist mit 25% $NH_3$ und dem <i>spez. Gew.</i> von 0,91. Bewertet man hiervon 1 <i>t</i> (250 <i>kg</i> Ammoniak enthaltend) mit M. 312, —, so ergibt sich eine Einnahme von . . . . .	—	67392, —	—
3	Als flüssiges Ammoniak erhält man ca. 54000 <i>kg</i> . Der ungefähre Marktpreis für 1 <i>kg</i> verflüssigtes Ammoniak beträgt M. 1,50. Für 54000 <i>kg</i> erhält man somit . . . . .	—	—	81000, —
4	Von diesen Einnahmen würden noch in Abzug zu bringen sein etwa 3% für unvermeidliche Verluste an Ammoniak ca. . . . .	2200, —	2200, —	2200, —
	Summe der Einnahmen	57200, —	65192, —	78800, —

## Z u s a m m e n s t e l l u n g.

Pos.	Gegenstand	4a	4b	5
		Salmiakgeist technisch rein M.	chemisch rein M.	Flüssiges Ammoniak M.
1	Gesamteinnahme . . . . .	57200, —	65192, —	78800, —
2	Gesamtausgabe . . . . .	10898, —	12068, —	16643, —
3	Mithin verbleibt ein Überschuß von . . . . .	46302, —	53124, —	62157, —
4	Bei der Annahme, daß das Gaswasser bisher pro 1 <i>kg</i> Ammoniak mit M. 0,25 verkauft worden ist, würden von diesem Überschuß noch abzuziehen sein . . . . .	13500, —	13500, —	13500, —
5	Der wirkliche Reingewinn stellt sich dann auf . . . . .	32802, —	39624, —	48657, —

**Statistik der Ammoniakgewinnung.**

Das Ammoniak wird hauptsächlich in Form von Ammoniumsulfat gewonnen und in den Handel gebracht, und nur für diese Ammoniumverbindung liegen Produktionszahlen vor. Die Welterzeugung von Ammoniumsulfat betrug in  $t$  im 1000 kg (runde Zahlen):

Jahr	Deutschland	Großbritannien	Frankreich	USA	Japan	China
1901	75000	15000	—	45000	10000	20000
1902	120000	21000	—	50000	10000	20000
1903	170000	25000	10000	60000	10000	20000
1904	140000	27000	10000	65000	10000	20000
1905	182000	28000	10000	70000	10000	20000
1906	203000	29000	10000	75000	10000	20000
1907	215000	29000	10000	80000	10000	20000
1908	287000	31000	10000	85000	10000	20000
1909	315000	32000	10000	90000	10000	20000
1910	323000	32000	10000	95000	10000	20000
1911	373000	30000	10000	100000	10000	20000
1912	418000	30000	10000	105000	10000	20000

Seit 1910 steht Deutschland also an der Spitze der  $NH_3$ -liefernden Länder, und seine Erzeugung ist stark genug, daß es den eigenen Bedarf vollständig decken kann. Die deutsche Landwirtschaft verbrauchte nämlich:

1909 = 270000 t ( $NH_3$ ,  $SO_2$  und  $NaNO_3$ ),

1910 = 270000 t ( $NH_3$ ,  $SO_2$  und  $NaNO_3$ ),

1911 = 270000 t ( $NH_3$ ,  $SO_2$  und  $NaNO_3$ ).

Dementsprechend haben sich auch die Außenhandelsverhältnisse geändert:

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Ausfuhr- überschuß t	Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Ausfuhr- überschuß t
1901	42948	—	42948	1906	35366	37288	1902
1905	29202	—	29202	1907	31000	37288	6188
1909	23100	—	23100	1908	31000	73186	42186
1910	44000	—	44000	1909	31000	93000	62000
1911	35165	—	35165	1910	31400	93000	61600
1912	43005	27589	20416	1911	24463	93000	68537

Besonders die früher sehr große Einfuhr aus Großbritannien ist sehr zurückgegangen und hat betragen: 1909 = 30545 t, 1910 = 7070 t, 1911 = 2740 t.

Für die Verteilung der Ammoniumsulfaterzeugung auf die verschiedenen Betriebe macht N. Caro (Die Stickstofffrage in Deutschland, Berlin 1900, 19) folgende Angaben:

Jahr	Ammoniumsulfat	Ammoniumsulfat	Ammoniumsulfat	Jahr	Ammoniumsulfat	Ammoniumsulfat	Ammoniumsulfat
1901	14000	10000	14000	1906	14000	10000	14000
1902	14000	10000	14000	1907	14000	10000	14000
1903	14000	10000	14000	1908	14000	10000	14000
1904	14000	10000	14000	1909	14000	10000	14000
1905	14000	10000	14000	1910	14000	10000	14000
1906	14000	10000	14000	1911	14000	10000	14000
1907	14000	10000	14000	1912	14000	10000	14000
1908	14000	10000	14000				
1909	14000	10000	14000				
1910	14000	10000	14000				
1911	14000	10000	14000				
1912	14000	10000	14000				

In Großbritannien wird die Statistik der Ammoniumsulfaterzeugung sehr sorgfältig geführt. Nach den Berichten der Firma H. K. & H. (H. K. & H. Ltd., Liverpool), die sich auf die amtlichen Mitteilungen der Statistikkommission stützen, betrug die Erzeugung Großbritanniens in englischen Tonnen zu 1016 kg wie folgt:

Jahr	Gaswerke	Hochöfen	Schiefer- schmelereien	Koksöfen und Gaserzeuger	Gesamt- erzeugung
1881	108000	6300	26600	2800	143700
1882	110000	11000	23100	5000	149900
1893	112200	8800	28500	3300	152800
1894	113600	10100	32100	3500	159300
1895	119000	14600	38300	7000	179500
1896	127000	16500	38000	9000	190500
1897	133000	18000	37000	10000	198000
1898	130000	17700	37300	11500	196500
1899	134000	18000	38500	15000	205500
1900	142000	17000	37000	17000	213000
1901	142400	17000	37300	17000	213700
1902	146000	17000	38000	20000	221500
1903	152000	18000	37500	26000	234000
1904	154000	19000	39500	32000	244500
1905	157000	20400	46400	46000	268000
1906	157000	21000	48500	62500	289000
1907	165500	21000	51000	75500	313000
1908	165000	18000	53500	85000	321500
1909	164000	20000	57000	107500	348500
1910	168000	21000	60000	120000	369000
1911	169500	20000	60000	129000	378500

Bis vor wenigen Jahren waren für den Handel mit  $(NH_4)_2SO_4$  die englischen Preise (Beckton terms) maßgebend, und diese betrugen für 100 kg:

1868	28,80 M.	1891	21,60 M.	1903	25,06 M.
1870	32,00 "	1892	21,00 "	1904	24,70 "
1872	41,60 "	1893	25,50 "	1905	25,72 "
1874	34,40 "	1894	26,50 "	1906	24,08 "
1876	37,60 "	1895	19,80 "	1907	22,34 "
1878	40,80 "	1896	16,20 "	1908	24,04 "
1880	38,40 "	1897	16,00 "	1909	22,50 "
1882	40,80 "	1898	19,20 "	1910	24,32 "
1884	29,60 "	1899	22,40 "	1911	27,56 "
1886	22,40 "	1900	22,20 "	1912	—, — "
1888	24,00 "	1901	20,81 "	1913	—, — "
1890	23,20 "	1902	23,27 "		

Seitdem Deutschland an die Spitze der ammoniakherzeugenden Länder getreten ist, hat es jedoch auch seine eigenen Preise, und diese haben in den letzten Jahren betragen:

1906	23,83 M.	1910	23,32 M.
1907	23,65 "	1911	26,85 "
1908	23,92 "	1912	28,35 "
1909	23,29 "	1913	28,06 "

Über die Erzeugung verdichteten Gaswassers liegen keine Zahlen vor. Die Berechnung geschieht nach dem Gehalt an  $NH_3$ , und in den letzten Jahren wurde in Deutschland für 1 kg  $NH_3$  in dieser Form bezahlt:

1907	0,8075 M.	1911	0,8065 M.
1908	0,8042 "	1912	0,9625 "
1909	0,7870 "	1913	0,9213 "
1910	0,7900 "		

Die Erzeugung von Salmiakgeist hat nach N. CARO (Die Stickstofffrage in Deutschland, Berlin 1908) betragen:

1900	580 t	1904	1680 t
1901	720 "	1905	2425 "
1902	1180 "	1906	2500 "
1903	1630 "		

Im übrigen sind für die  $NH_3$ -Verbindungen nur die Außenhandelszahlen bekanntgegeben worden, u. zw. wie folgt:

I. Salinitätszahl.

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t
1896	771,6	1065,9
1897	445,7	1246,2
1898	591,0	1091,1
1899	492,3	1411,9
1910	615,7	1305,4
1911	670,0	1501,0

II. Chlorkaliummenge.

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t
1896	754,2	706,7
1897	599,9	1077,9
1898	720,6	1064,6
1899	1070,7	1166,6
1900	279,1	1001,0
1901	177,6	1294,0
1902	128,6	1375,2

III. Ammoniumamylumol.

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t
1896	410,3	230,4
1897	800,4	150,5
1898	573,9	196,1
1899	660,0	143,8
1910	523,7	194,8
1911	831,0	190,5
1912	860,0	114,6

**Literatur:** BERTELSMANN, Der Stickstoff der Steinkohle. Stuttgart 1904. — BERTHELOT, Les principes de l'azotologie. Stuttgart 1901, 40, 1, 465–481. — DE VRIES und VRIES, Die chemische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes. Wien 1907. — FARMAN, Ammonia and its compounds. London 1906. — J. GROSSMANN, Das Ammoniak und seine Verbindungen. Jena 1906. — J. KOHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Aufl. Braun 1902. — F. L. LEBLANC, L'Ammoniaque. Paris 1896. — VINCENT, Ammonia and its compounds. London 1902.

*Bertelsmann.*

**Ampèremeter** s. Elektrische Meßinstrumente.

**Amphotropin** (M. L. B.), camphersaures Hexamethylentetramin  $C_6H_{18}(COOH)_2 \cdot [(CH_2)_6N_4]_2$ , wird erhalten durch Einwirkung mäßigster Mengen der Komponenten aufeinander in einem geeigneten Lösungsmittel und Ausfällung des gebildeten Reaktionsproduktes. Weißes, kristallinisches Pulver, es sind 10% löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, ebenso in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. 1912 als Harnantiseptikum empfohlen; die Nebenwirkungen der Camphersäure sind im Amphotropin gemildert. Dosis 0,5–1 g mehrmals täglich. Zernik.

**Amygdalin**,  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_{10}H_{21}O_2 + 3H_2O$ , bildet bromlösliche Säuren von schwach bitterem Geschmack, welche über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser bei 110–120° die beiden anderen Moleküle abgeben. Schmelzp. 214–216°,  $[\alpha]_D = +41,1^\circ$ . Die Verbindung ist mit saurer Reaktion in Wasser, noch in Alkohol löslich, unlöslich in Äther. Hefeenzyme spalten sie in Glykose und Mandelsäure-nitril-glykosid, Emulin oder hefe verdünnte Substanz in Harnsäure-ylid, Blausäure und Glykose (E. F. SMITH, B. 28, 1598 [1895]). Durch geeignete Maßnahmen kann man diese Spaltung – zum Zweck der Entbitterung von Mandeln – beschleunigen (F. LÖNNER, Freiburg i. B., D. R. P. 190277; L. C. HILDEBRAND, Altona-Bahrenfeld, D. R. P. 154733). Mit konz. Salzsäure erhält man aus dem Glykosid Mandelsäure und Ammoniak neben Traubenzucker.

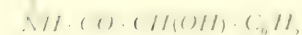
Von 100 g. Die möglichst feinsten (aus Mandeln) werden zerrieben mit 1–2 Tropfen Methylalkohol und 100 g. Wasser. Vom Filtrat wird ein Teil abgenommen, der mit 100 g. Wasser verdünnt wird. Der Rest wird mit 100 g. Wasser verdünnt und mit 100 g. Wasser verdünnt. Der Rest wird mit 100 g. Wasser verdünnt und mit 100 g. Wasser verdünnt.

Amygdalin wird bei der Destillation von Benzol und Wasser abgetrennt. Es ist ein weißer, kristalliner Stoff, der bei 214–216° schmilzt. Er ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Er wird durch Salzsäure in Mandelsäure und Ammoniak gespalten.

*W. S. K.*

**Amygdophenin** (*M. L. B.*), Mandelsäurephenetidid, weiße Krystallblättchen vom *Schmelzp.* 140,5°, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wurde s. Z. als Antineuralgicum und Antirheumaticum in Dosen von 1 g bis 6mal täglich empfohlen. Veraltet.

*Zernik.*



**Amylacetat**, Essigsäureisoamylester,  $C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , wurde 1840 von A. CAHOURS (*A. ch.* [2] 75, 197) entdeckt und ist eine farblose, leicht bewegliche, neutral reagierende, durchdringend nach Bergamottbirnen riechende Flüssigkeit. *Kp.*<sub>760</sub> 138,5–139°; *D*<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8752. Der Ester ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol, Äther und Essigäther mischbar.

Man erhitzt ein Gemisch von 1 T. technisch reinem Amylalkohol, 1 T. Eisessig und 1/2 T. konz. Schwefelsäure einige Stunden auf 100°, scheidet den Ester durch Zusatz von Wasser ab und verarbeitet ihn in üblicher Weise. Eine Modifikation des Verfahrens s. J. B. SENDERENS und J. ABOULENC, *C. r.* 152, 1671 [1911].

In der Photometrie dient reinstes Amylacetat zur Speisung der HEFNER-ALTENEXSchen Lampe, in der es, unter genau festgestellten Kautelen verbrannt, eine bestimmte als Normaleinheit vielfach anerkannte Lichtstärke entwickelt. Die Hauptanwendung findet es als Lösungsmittel für Lacke und Celluloid („Zaponlack“). Es wird ferner zur Herstellung von Fruchtesenzen (Birnen- und Reinettenessenz) benutzt.

*G. Cohn.*

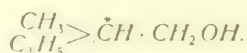
**Amylalkohol** ist der Sammelbegriff für die acht nach der Theorie möglichen strukturisomeren Alkohole der Formel  $C_5H_{11} \cdot OH$ , die chemisch sämtlich bekannt sind. Von den isomeren Alkoholen sind 4 primär, 3 sekundär und 1 tertiär.

Von technischem Interesse sind unter diesen Verbindungen allein die sich vom Dimethyläthylmethan ableitenden beiden primären Alkohole: der

**Iso-Amylalkohol** (Isobutylcarbinol oder Methyl-3-butanol-1)



und der optisch aktive lävogyre d-Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol oder Methyl-2-butanol-1)



Ein Gemisch dieser beiden Alkohole liegt in dem Gärungs-Amylalkohol vor, der sich als Nebenprodukt bei jeder alkoholischen Gärung lebender Hefe bildet und einen Hauptbestandteil des in den Spiritusbrennereien und Spritfabriken abfallenden Fuselöls darstellt. Man bezeichnet dieses Gemisch der beiden Amylalkohole gewöhnlich kurz als „Amylalkohol“ und überträgt diese Bezeichnung auch auf die daraus gewonnenen „Amyl-Verbindungen“, die also gleichfalls Gemische sind. Das Wort „Amyl“ stammt von αμύλον Stärke, bei deren Verarbeitung auf Spiritus man zuerst den Amylalkohol in dem nebenher entstehenden Fuselöl aufgefunden hat.

Für die technische Gewinnung der beiden Amylalkohole kommt allein das Fuselöl als Ausgangsmaterial in Betracht. Es wurde 1785 von SCHEELE entdeckt. Je nach der Herkunft dieses Produktes spricht man von Kartoffel-, Korn-, Melassefuselöl, auch von Weinfuselöl und anderen charakteristischen Fuselölen. Der größte Teil des Fuselöls des Handels wird bei der Raffination des Rohspiritus der Kartoffel- und Melassebrennereien als Abfallprodukt gewonnen.

Die Abtrennung des hoch siedenden Fuselöls von dem Äthylalkohol und anderen niedrig siedenden Bestandteilen erfolgt gewöhnlich in besonderen Betrieben,

den Spiritfabriken, deren Aufgabe die Reinigung des Rohspiritus besteht. Der Rohspiritus wird zu diesem Zwecke mit Wasser auf 40–50% verdünnt, einer Häufungse filtriert, wobei eine teilweise Oxydation und Veresterung gewisser niedrig siedender Verbindungen, aber keine Entfuselung erreicht wird, und 10–15% einer Kolonnen- Destillation unterworfen. Diese wird in besonderen, periodisch ausgetauschten Rektifizier- oder Feinspritapparaten vorgenommen, die aus einer großen runden Destillierblase mit aufgesetzter Doppelrohrkolonne (Kupfer- oder Zinn- Röhren und verschiedenen Nebenapparaten bestehend) bestehen (vgl. Äthylalkohol und Destillation). Aus der Kolonne geht ein Vorlauf, dann der eigentliche Feinsprit und schließlich ein Nachlauf über, der aus einem Gemisch von wenig Äthylalkohol mit großen Mengen des hoch siedenden Alkohole besteht. Die Hauptmenge des eigentlichen Fuselöls bleibt in der Destillierblase des Rektifizierapparats zusammen mit dem größten Teil des Wassers zurück, von dem das Öl durch Abheben getrennt wird.

Außer dieser allgemein üblichen Arbeitsweise kann auch vorkommen, daß man in den Brennereien selbst aus den vergorenen Maischen direkt in einer Operation die Abtrennung des Fuselöls zusammen mit der Entwasserung und Reinigung des Spiritus vornimmt. Hierzu dienen besonders konstruierte Rektifizier- oder Feinspritautomaten, die in kontinuierlichem Betriebe die vergorenen Maischen in Feinsprit, Vorlauf, Schlempe und Fuselöl zerlegen (vgl. HALLS, GUILLAUME-LEINHAAS, STRAUCH, BARBET). Das Prinzip dieser Apparate beruht im wesentlichen darauf, daß man die Eigenschaft der Fuselöle benutzt, in alkoholreichen Mischungen zunächst nur in sehr geringen Mengen zu destillieren, nämlich erst, wenn der Alkoholgehalt des Lutters auf 15% gesunken ist, dann anfangen sich ölig auszuschcheiden. Zur Erreichung dieses Effektes besitzen die Apparate eine besondere Vorrichtung, den „Fuselölabscheider“, bestehend aus einem Zwischengefäß mit Kühler, mit Hilfe dessen der Lutter mit ca. 15% Alkoholgehalt aus der Spirituskolonne entfernt und abgekühlt wird. Die sich dabei bildende abscheidenden Fuselöle, die sich infolge ihres leichteren spez. Gew. an der Oberfläche sammeln, werden mittels eines umlaufenden Rohres unmittelbar nach unten abgeführt (vgl. Äthylalkohol).

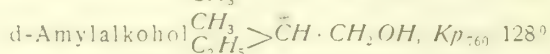
Die Verarbeitung der Fuselöle auf Amylalkohol und andere Bestandteile erfolgt in chemischen Fabriken. Zur Entfernung des Äthylalkohols werden die Fuselöle zunächst mit schwach alkalisch gemachtem Wasser geschüttelt, vom Wasser abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert.

Die rohen Fuselöle stellen gelblich bis bräunlich gefärbte Flüssigkeiten von sehr scharfem widerlichem Geschmack und unangenehm starkem Fäulnisgeruch dar. Ihr spez. Gew. beträgt ungefähr 0,83–0,85. Ferner besitzen die Fuselöle etwa von 80° an zu siedend, der Siedepunkt steigt allmählich bis auf 145°, wobei die Flüssigkeit vollkommen übergegangen ist. Das Hauptmerkmal der Fuselöle ist, entsprechend ihrem hohen Gehalt an Amylalkohol, zwischen 120–130° siedend. Die getrockneten Fuselöle mischen sich sehr leicht mit Alkohol, Äther und Chloroform. In Wasser lösen sie sich nur äußerst wenig, doch lassen sich relativ geringe Mengen Alkohol ihre Löslichkeit im Wasser mehren. Fuselöl brennt mit stark leuchtender Flamme, wobei in geringen Mengen geruchlos weißer Fumigol infolge seines Gehaltes an höheren Alkoholen etwas stark geruchlos wie beim Äthylol. Es besteht daher bei der Rohspiritus aus dem meisten Brennereierzeugnis, besonders aus Kartoffeln und Mais, die gewöhnlich durch einen hohen Alkoholgehalt, wenn der Alkohol zu frühzeitigem Vergären kommt. Der Rohspiritus ist daher aus

der vergorenen Maische durch Destillation resp. Rektifikation direkt abgeschiedene, etwa 95% ige Alkohol, enthält regelmäßig ungefähr 0,1–0,6%, durchschnittlich 0,4% Fuselöl. Trinkbranntweine, die aus Feinsprit künstlich gemischt sind, enthalten gar kein Fuselöl oder nur in Spuren. Dagegen weisen Branntweine, die durch nur einmalige Destillation aus den Maischen gewonnen und wegen ihres natürlichen Aromas beliebt sind, z. B. aus Korn, Obstfrüchten wie Kirschen, Kognak etc., meist einen ziemlich hohen Gehalt an Fuselöl (bis 0,6% und mehr) auf, das darin zum Teil in Esterform und im Gemisch mit verschiedenen aromatischen Stoffen vorhanden ist. Wenn auch die berauschenden Eigenschaften der gegorenen Getränke durch ihren Gehalt an Fuselöl erhöht werden, so sind doch die Schädigungen der Gesundheit, die bei übermäßigem Genuß von Branntwein auftreten, in erster Linie dem Alkohol und nicht dem Fuselöl zur Last zu legen.

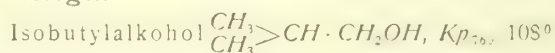
Die chemische Zusammensetzung der Fuselöle ist je nach ihrer Herkunft eine verschiedene. Sie ist hauptsächlich abhängig von der Art und Beschaffenheit der Rohmaterialien der Gärung, dann aber auch von der Rasse der angewandten Hefe, von dem Verfahren des Gärbetriebes und der Abscheidung der Fuselöle.

Den Hauptbestandteil aller Fuselöle bildet stets der Amylalkohol, der darin regelmäßig in Mengen von ungefähr 65–80% enthalten ist. Er besteht in allen Fällen aus den beiden Isomeren

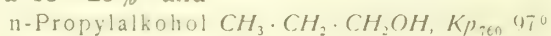


(PASTEUR, *C. r.* **41**, 296 [1855]; *A. ch.* **96**, 255 [1855]). Die Mengenverhältnisse, in denen diese beiden Amylalkohole nebeneinander vorkommen, sind je nach dem Ursprung der Fuselöle verschieden. In dem Amylalkohol aus Getreide- und Kartoffelfuselöl, der eine Drehung von  $\alpha_D = -1,3^\circ$  bis  $-2,1^\circ$  für  $l=2$  aufweist, findet sich ein Gehalt von 13,5–22% an optisch aktivem d-Amylalkohol, in dem Amylalkohol aus Melassefuselöl mit einem Drehungsvermögen von  $\alpha_D = -4,65^\circ$  bis  $-5,6^\circ$  dagegen entsprechend ein Gehalt von 48–58% d-Amylalkohol (W. MARCKWALD, *B.* **34**, 479, 485 [1901]; **35**, 1595 [1902]).

Neben den Amylalkoholen finden sich in allen Fuselölen regelmäßig die beiden nächst niederen Homologen



in Mengen von etwa 15–25% und



in Mengen von ca. 4–7%.

Gegenüber diesen vier Alkoholen treten alle anderen Bestandteile der Fuselöle der Quantität nach sehr wesentlich zurück, wenn auch viele von ihnen den charakteristischen Geruch und das eigentümliche Aroma mancher Fuselöle mitbedingen.

Von Alkoholen sind noch gelegentlich in sehr geringen Mengen nachgewiesen n-Butylalkohol, Hexyl- und Heptylalkohol. Fast in allen Fuselölen finden sich Furfurol und Acetaldehyd. Melassefuselöl ist reich an Aldehyden, wie Isobutyl- und Valeraldehyd, Ammoniak und an Aminen, unter denen auch Derivate des Pyridins, Pyrazins und Piperazins beobachtet sind. Aus allen Fuselölen sind ferner geringe Mengen der verschiedensten Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure isoliert worden, besonders Essig-, Butter-, Valerian-, Capronsäure etc., teils frei, teils in Form der Acetyl-, Amyl- und Oenanthester. Solche esterartige Verbindungen mannigfacher Zusammensetzung sind vor allem im Weinfuselöl

enthalten und bedingen zusammen mit anderen Gärungsprodukten und gewissen Extraktstoffen der Traube die Blüte und das Aroma der Weine. Aus Kornbranntöl konnten auch zwei Terpene dargestellt werden, die wesentlich zu dem eigentümlichen Geschmack des Kornbranntweins beitrugen. Die rohen Fuselöle aus Koloquinten enthalten gewöhnlich stets etwas Wasser und Äthylalkohol.

Nach K. WINDISCH (*Arb. K. Ges.-Amt*, VIII, Berlin 1892) sind in 1 kg des vom Wasser und Äthylalkohol befreiten Fuselöls enthalten:

Kornbranntöl (Koloquinten)		
Normal-Propylalkohol . . . . .	68,54	100
Iso-Butylalkohol . . . . .	29,1	42,5
Amylalkohol . . . . .	167,5	243
Freie Fettsäuren . . . . .	0,11	0,16
Fettsäureester . . . . .	0,20	0,29
Furfurol und Basen . . . . .	0,05	0,07
Hexylalkohol . . . . .		1,5
Furfurol, Basen und Heptylalkohol . . . . .		1,5
Terpen . . . . .		1,5
Terpenhydrat . . . . .		1,5

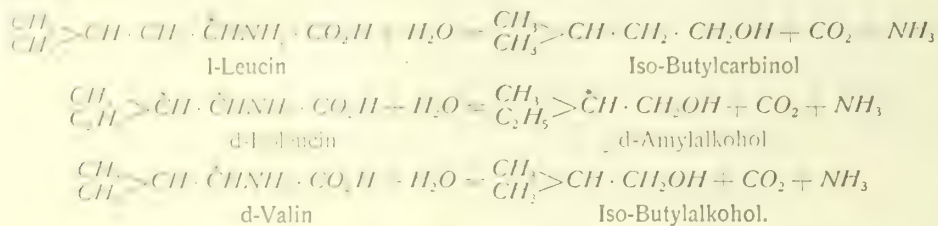
In einem normalen Kognak, der im Jahre 1883 in der untern Charente gebrannt war, fand E. MOULH. (*C. r.* 105, 1019 [1883], *J. Pharm. chim.* 17, 20 [1884]) in 100 l

Kognak	
Alkohol . . . . .	100
Amylalkohol . . . . .	100
Normal-Propylalkohol . . . . .	100
Iso-Butylalkohol . . . . .	100
Amylalkohol . . . . .	190,21
Furfurol und Basen . . . . .	2,19
„Ätherisches Weinöl“ . . . . .	7,61
Essigsäure . . . . .	
Buttersäure . . . . .	Spuren

Die Entstehung der Fuselöle bei der Gärung, über die früher die verschiedensten Hypothesen aufgestellt waren, ist durch die Arbeiten von FÉLIX ERMICH jetzt vollständig aufgeklärt (*J. Eurythm.*, Z. Ver. D. Zuck.-Ind., 55, 559 [1905]; *Memoires Naturforscherversammlung* 1905, II, 107; *Bio. Z.* 1, 8 [1906], 2, 52 [1906]; *B.* 39, 407 [1906]; 40, 1027, 2538 [1907]; *J. Versuchs- u. Lehrbrauerei*, Berlin, 10, 515 [1907]; *Landw. Jahrb.*, 1909, V, 289; *Ch. V.* 17 [1911]; *Bio. Z.* 36, 477, [1911]. — F. ERMICH und PISTESCHUMKA, *B.* 45, 1006, [1912]. — F. ERMICH, *Mitt. Bresl. Landw. Hochsch.* 6, 705 [1913]. — H. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* 3, 121 [1907] 10, 490 [1908].

Auf Grund dieser Untersuchungen sind die Hauptbestandteile des Fuselöls als Produkte des normalen Eiweißstoffwechsels der lebenden Hefe anzusehen. Sie bilden sich bei jeder Hefegärung aus den letzten Spaltprodukten des Eiweißes, den Aminosäuren, der Ausgangsmaterialien der Gärung und in geringerem Maße des Eiweißes der Hefe selbst, indem die Hefezellen zum Aufbau ihres Körper-eiweißes die in den Nährlösungen befindlichen Aminosäuren aufnehmen und spalten, ihnen den Stickstoff für die Eiweißsynthese entnehmen und dabei stickstofffreie Verbindungen nach entsprechender Umwandlung in Form von Alkoholen als unverwertbar für den weiteren Stoffwechsel zurücklassen. Die durch diesen Vorgang im Zellinnern der Hefe entstandenen höheren Alkohole diffundieren dann zusammen mit dem Äthylalkohol durch die Zellmembran in die äußere Flüssigkeit, reichern sich hier allmählich an und werden später bei der Destillation zusammen mit dem Spiritus als Fuselöl gewonnen. Die einzelnen höheren homologen Alkohole des Fuselöls bilden sich aus ganz bestimmt konstituierten Aminosäuren, nämlich der optisch inaktive Iso-Amylalkohol aus l-Leucin, der optisch aktive  $\delta$ -Amylalkohol aus dem von F. ERMICH (*B.* 37, 1809 [1904]; 40, 2538 [1907]) entdeckten  $\delta$ -Isocollin,

der Isobutylalkohol aus d-Valin, u. zw. unter Wasseranlagerung und gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd, wie aus den folgenden Gleichungen ersichtlich ist:



Die Sternchen (\*) zeigen die Lage der asymmetrischen C-Atome der einzelnen Verbindungen. Es ist daraus ohne weiteres verständlich, daß nur der Amylalkohol optisch aktiv sein kann, der aus Isoleucin entsteht, der einzigen natürlich vorkommenden Aminosäure, die zwei asymmetrische C-Atome besitzt. Der besonders hohe Gehalt des Melassefuselöls an d-Amylalkohol erklärt sich aus dem entsprechend hohen Gehalt der Melasse an d-Isoleucin. Auch andere Bestandteile der Fuselöle bilden sich wahrscheinlich aus gewissen Aminosäuren des Eiweißes. Über die Herkunft des n-Propylalkohol bestehen bisher noch Zweifel, ob er aus einer im Eiweiß bisher nicht aufgefundenen  $\alpha$ -Aminobuttersäure oder nicht vielleicht aus dem Zucker hervorgeht.

Das in den obigen Gleichungen bei der „alkoholischen Gärung der Aminosäuren“ theoretisch erforderte Ammoniakmolekül ist in den vergorenen Lösungen nicht nachweisbar, da es sofort bei der Spaltung der Aminosäuren durch die gärende Hefe zusammen mit Zucker, der das Kohlenstoffmaterial hierfür liefert, zu unlöslichem Hefeeiweiß aufgebaut wird, also aus der Flüssigkeit verschwindet. Hefepreßsaft oder mit Alkohol-Äther oder Aceton abgetötete Hefe, deren Eiweißstoffwechsel aufgehört hat, ist nicht imstande, Fuselöl zu bilden oder Leucin in Amylalkohol umzuwandeln. Das bei der Gärung von reinem Zucker und reiner Hefe für sich stets in Mengen von etwa 0,4–0,7% (auf Äthylalkohol berechnet) auftretende Fuselöl entsteht aus den Leucinen etc. des Hefeeiweißes selbst, das bei schlechter Ernährung der Zellen oder anderen ungünstigen Bedingungen durch ein autolytisches Enzym zu Aminosäuren abgebaut wird, die dann wieder anderen noch frischen Hefezellen zur Nahrung dienen und dabei nach obigem Schema zerlegt werden.

Wie F. EHRLICH zuerst gezeigt hat, kann man die Produktion von Fuselöl, resp. Amylalkohol, bei der Gärung beträchtlich steigern, wenn man in den zu vergärenden Flüssigkeiten vorher Leucine in Lösung bringt. Den höchsten Gehalt an Fuselöl im Rohspiritus erhält man, wenn man Leucin oder Isoleucine mit viel Zucker in Wasser löst und mit stickstoffarmer Hefe im Überschuß vergären läßt oder nach Zusatz der nötigen anorganischen Salze der Hefe Gelegenheit gibt, in der Zucker-Leucinlösung weiter zu wachsen und sich zu vermehren. So wurde z. B. bei der Vergärung von 200 g Zucker in 2 l Wasser mit 40 g Preßhefe Rohspiritus mit folgendem Gehalt an Fuselöl gewonnen:

ohne Zusatz von Leucin . . . . .	0,40 %	Fuselöl
mit „ „ 3 g I-Leucin . . . . .	2,11 %	„
„ „ 1,5 g „ . . . . .	2,08 %	„

Bei zweckentsprechender Abmessung der Mengenverhältnisse von Zucker, Hefe und Aminosäure kann man auf diese Weise den Fuselölgehalt im Rohspiritus bis auf 7% treiben und jede beliebige Quantität von Leucinen fast vollständig in Amylalkohole überführen. Auf Zusatz von Leucin ist das schließlich isolierte Fuselöl

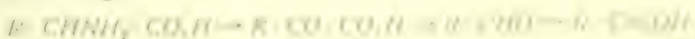
stets optisch inaktiv, dagegen auf Zusatz von Isobutylcarbinol (s. oben) optisch aktiv. Man gewinnt aus Eiweiß durch Hydrolyse gewonnenes Leucin, das aus einem bestimmten Gemisch von l-Leucin und d-Isoleucin besteht, so erhält man bei der Vergärung ein entsprechendes Gemenge von Isobutylcarbinol und d-Amylalkohol, was je nach der Herkunft des Eiweißes verschieden zusammengesetzt ist. In Abhängigkeit von Zucker und ohne seine gleichzeitige Vergärung verläuft auch Leucin in Hefe nicht zu Leucine in Amylalkohole umzuwandeln. Für die vollständige Umwandlung ist die nebenher verlaufende Vergärung der etwa 10fachen Menge Zucker notwendig.

Auf die vorstehenden Beobachtungen hat F. EHRLICH ein technisches Verfahren zur Anreicherung von Fuselöl in Brennereimaichen begründet (D. R. P. 171746). Es ist dadurch gekennzeichnet, daß Rohleucin, das aus irgend einem hydrolysierten oder verdauten Eiweiß durch Eindampfen und Kryothallung gewonnen ist, in kohlehydrathaltigen Flüssigkeiten, wie z. B. in den technischen Kartoffel- oder Maismaischen, gelöst wird, worauf man die Veresterung mit dem Rohspiritus des Fuselöls durch Zugabe von Essigsäure katalysiert. Das Fuselöl wird aus dem erhaltenen Rohspiritus in üblicher Weise gewonnen.

Die Fuselölbildung wird stark beeinflusst durch die Gegenwart von Verbindungen der Hefe leicht assimilierbarer Stickstoffverbindungen außer Leucin in den gärenden Flüssigkeiten. Sind solche vorhanden, so wird der maximale Umsatz von Leucin in Amylalkohol nicht erreicht, da die Hefe in diesem Falle immer noch Stoffe für den Eiweißaufbau anderweitig decken kann und eine entsprechende Menge Leucin unberührt läßt. Durch Zusatz von größeren Quantitäten anorganischer Körper, besonders von Asparagin oder Ammoniumsalzen läßt sich auch bei Anwesenheit von viel Leucin in gärenden Flüssigkeiten die Fuselölbildung weit einschränken. Man kann diese Erscheinung auch im praktischen Gärbetrieb zur Erzeugung eines fuselarmen oder fast fuselfreien Rohspiritus direkt aus der Maische verwerten, indem man vor der Gärung Ammonsalze in die Maischen einträgt, wobei es dann nicht mehr nötig ist, die fuselbildende Ammoniumsalze darauf zu entfernen.

Zur Umwandlung von Leucin in Amylalkohol während der Zuckergärung sind die meisten Heferasen beteiligt. Katalysieren und andere viel oxydierendere Hefenarten oxydieren den primär gebildeten Amylalkohol zum Teil zu anderen Verbindungen. Esterbildende Hefen, wie *Willia anomala* und viele *Wickerhamia*, führen Leucin teilweise zu unangenehm riechenden flüchtigen Amylen über (F. EHRLICH). Außer den Hefen sind allerdings in geringerem Maße manche Zuckergärer zu Alkohol vergärenden Pilzen (Fungi) imstande, Leucin in Amylalkohol umzuwandeln, wie *Mucor racemosus*, *Rhizopus tonkinensis*, *Monilia candida*, *Torula* etc. (H. PRINGSHEIM, *Bio. Z.* 8, 128 [1908]).

Als Zwischenprodukte der Leucin-Amylalkoholgärung kommen nach F. EHRLICH die den Aminosäuren entsprechenden Oxysäuren oder Amine, nach SCHAEFER und FROMMELT (*Z. physiol. Chem.* 70, 326 [1911]) die Ketosäuren in Betracht. Letztere lassen sich mit Hefe glatt zu den nächst niederen Alkoholen vergären:

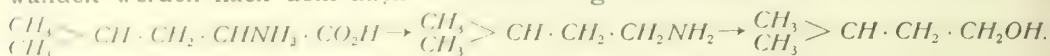


Die intermediäre Bildung von Aldehyden bei diesen Reaktionen macht das Auftreten von hin und wieder beobachtetem Valeraldehyd und Valerolacton bei der Gärung erklärlich.

Amylalkohol kann von den gewöhnlichen Kulturformen nur in Spuren, dagegen von hautbildenden Hefen, wie *Willia anomala* Hansen und Katalysen, sowie von *Oidium* *louis* vollständig in Amylalkohol übergeführt werden bei gleichzeitiger

Abbau von Zucker oder anderen Substanzen, wie Glycerin und Alkohol (F. EHRLICH und PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 1006 [1912]).

Leucin kann auch rein chemisch über das Amylamin in Amylalkohol verwandelt werden nach dem auch für Isoleucin geltenden Schema:



Zu diesem Zwecke geht man von Leucin aus Eiweiß, d. h. dem Gemisch von Leucin und Isoleucin, aus und spaltet durch trockene Destillation daraus Kohlendioxyd ab, wobei Amylamin als Öl übergeht. Durch Destillation der Leucine im Vakuum kann die Ausbeute an Amin erhöht werden (CH. WERKE BYK, *D. R. P.* 193166). Aus dem Amylamin wird durch Einwirkung von salpetriger Säure Amylalkohol erhalten, den man durch Fraktionieren reinigt. Der gewonnene Amylalkohol zeigt je nach dem Gehalt des ursprünglich angewandten Leucins an Isoleucin ein verschiedenes hohes Drehungsvermögen, das von dem verschiedenen Gehalt an d-Amylalkohol herrührt.

Außer in den Fuselölen der Gärung findet sich Amylalkohol in der Natur noch in geringen Mengen in ätherischen Ölen vieler Pflanzen meist in Form von Estern, so im Lavendelöl, im Öl aus Eucalyptus, im Geraniumöl, im Pfefferminzöl. Im römischen Kamillenöl kommt Amylalkohol als Ester der Isobuttersäure, Croton-, Tiglin- und Angelica-Säure vor. Isoamylalkohol ist in freier Form auch im Holzöl in kleinen Mengen beobachtet worden. Unter den das Aroma bedingenden ätherischen Ölen vieler Obstfrüchte, wie Birnen, Ananas etc., sind auch Amylester enthalten, besonders in den reifen Früchten der Bananen, die beim Schälen einen deutlichen Geruch nach Amylacetat verbreiten. Derartige natürliche Vorkommen sind bisher nur für den Iso-Amylalkohol beschrieben worden, doch ist als ziemlich sicher anzunehmen, daß in allen diesen Fällen der Iso-Amylalkohol immer vom d-Amylalkohol begleitet ist, da beide sehr wahrscheinlich auch in den höheren Pflanzen einem ähnlichen Eiweißstoffwechsel aus den Leucinen wie in der Hefe ihre Entstehung verdanken (F. EHRLICH, *Landw. Jahrb.* **5**, 323 [1909]).

Die Eigenschaften des Amylalkohols und seiner Derivate sind in der älteren Literatur und häufig auch bis in die neueste Zeit an dem Gärungs-Amylalkohol, d. h. an dem Gemisch von Isobutylcarbinol und d-Amylalkohol studiert worden. Da dieses Gemisch aber je nach der Herkunft des Fuselöls anders zusammengesetzt ist, so erklären sich daraus die mitunter recht widerspruchsvollen Angaben über die einzelnen Komponenten. Eine genaue Kenntnis der beiden Amylalkohole war erst möglich, nachdem W. MARCKWALD den d-Amylalkohol vollkommen rein abgeschieden und seine Eigenschaften, besonders sein Drehungsvermögen festgelegt hatte.

Die Schwierigkeiten der Trennung des Isobutylcarbinols und des d-Amylalkohols bestehen besonders darin, daß ihre Siedepunkte und die ihrer Derivate sehr nahe aneinanderliegen und daß ihre krystallisierenden Verbindungen ähnlich wie die beiden Leucine hartnäckig Mischkrystalle bilden. Es existieren drei Trennungsverfahren für das Gemisch von Iso-Amylalkohol und d-Amylalkohol:

1. Das Gemische der beiden Amylalkohole wird mit konz. Schwefelsäure in die Amylschwefelsäuren verwandelt und deren Bariumsalze durch fraktionierte Krystallisation getrennt, wobei man die Mutterlauge der schwerer löslichen Fraktion jedesmal zur Auflösung der nachfolgenden leichter löslichen Fraktion verwendet. Das Bariumsalz der Iso-Amylschwefelsäure ist 2½mal schwerer löslich als das der optisch aktiven Säuren und kann durch sehr häufiges Umkrystallisieren gereinigt werden. Die getrennten Bariumsalze werden dann durch Kochen mit Säuren zerlegt und die Amylalkohole jeder für sich isoliert. Nach dieser Methode ist am einfachsten reiner d-Amylalkohol zu gewinnen (PASTEUR, *C. r.* **41**, 296 [1855]; *A. ch.* **96**, 255 [1855]; W. MARCKWALD, *B.* **35**, 1595 [1902]).

2. Beim Behandeln mit trockenem Chlorwasserstoff wird der Iso-Amylalkohol schneller in das Chlorid verwandelt als der aktive. Durch Wiederholung der Operation läßt sich der d-Amylalkohol bis zu etwa 95% anreichern, (LE BEL, *B.* **6**, 1314 [1873]; **9**, 358, 732 [1876]; W. MARCKWALD, *B.* **34**, 483 [1901]).

3. Das Gemisch der beiden Amylalkohole wird mit 3-Nitrophthalsäure verestert und das Derivat des Iso-Amylalkohols und des d-Amylalkohols durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlen-

stoff voneinander getrennt. Aus dem Fuselöl erhalten sich durch Verreiben mit absoluter Methanolgehaltige bereinigenden Amylalkohole zum (W. M. A. 1901) 21, 22, 23a [1901].

Iso-Amylalkohol (Isobutylcarbinol)  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-CH_2-OH \end{smallmatrix}$  Wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem, immererregendem Geruch.  $Kp_{760}$  131°,  $Kp_{40}$  46,8°. Erstarrt bei  $-134^\circ$ . Schmelzpt.  $-117,2^\circ$ .  $D_4^{20}$  0,823. Löst sich bei 13,5° in 50 T. Wasser. 1 l Wasser löst 32,84 ccm Iso-Amylalkohol, 1 l Iso-Amylalkohol 1,2 22,14 ccm Wasser. Synthetisch aus dem Iso-Butylalkohol dargestellt über das Jodid und Cyanid. Die aus dem Cyanid durch Verreiben erhaltene Isovaleriansäure wurde zum entsprechenden Alkalihal reduzierten Esterlacton ist die asymmetrische Gewinnung aus Isobutylmagnesiumbromid mit Trioxymethylen nach GILMAN. Durch Oxydation wird Iso-Amylalkohol in optisch inaktive Isovaleriansäure  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-COOH \end{smallmatrix}$  übergeführt. Stark giftig. Nach RICHARDSON hat Iso-Amylalkohol von den Alkoholen der Reihe Methyl bis Amyl auf Bakterien die stärkste kryptotrope und entwicklungshemmende Wirkung. Sie hat z. B. eine 0,1-prozentige Lösung des Iso-Amylalkohols auf Bac. pyogenus die gleiche Wirkung wie 1,3-prozentige des Äthylalkohols. Die tödliche Dosis für Fische ist 1 bzw. eine 2-prozentige Lösung. Bei innerlicher Verabreichung ist die tödliche Dosis 1,7 g pro 1 kg Tier. Ein 12-prozentiger Amylalkohol enthaltender Spirit führt den Tod bei Hunden in der Hälfte der Zeit herbei, die bei der gleichen Menge von amylnem Spirit beobachtet ist. Der Dampf von Iso-Amylalkohol und auch sein bloßer Geruch bewirken beim Menschen schwere Störungen, die denen der Fuselölvergiftung ähnlich sind (ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon I, 448). Nach A. VANDEVELDE besitzen 12,52 g Amylalkohol dieselbe Giftigkeitskraft gegenüber Menschenblut wie 100 g absoluter Äthylalkohol (Bio. Z. L. 5 [1900]).

Amylalkohol (Methyläthylcarbinol)  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2-CH_2-OH \end{smallmatrix}$  Wasserhelle klare Flüssigkeit. Ihr Geruch, der sonst dem des Iso-Amylalkohols ähnelt, reizt nicht zum Husten, scheint aber stärker betäubend als ersterer zu wirken.  $Kp_{760}$  128°.  $D_4^{20}$  0,816. Die Verbindung ist optisch aktiv, das asymmetrische C-Atom befindet sich an der mit \* bezeichneten Stelle. Der d-Amylalkohol dreht links, sein spezifisches Drehungsvermögen beträgt  $[\alpha]_D^{20} = -5,00^\circ$ . d-Amylalkohol wird er genannt wegen seiner genetischen Beziehungen zum d-Isobutanol und zur d-Valeriansäure. In letztere, die d-Methyläthyllessigsäure  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2-COOH \end{smallmatrix}$ , ist der d-Amylalkohol durch Oxydation überführbar. Durch Erhitzen im Rohr oberhalb 200° wird der d-Amylalkohol partiell racemisiert. Vollständige Racemisierung tritt beim Erhitzen des Natrium-d-amyls über 200° ein. Die aus dem d-Amylalkohol hergestellten Derivate und Verbindungen sind im Gegensatz zu denen des Iso-Amylalkohols optisch aktiv.

Von den Verbindungen der beiden Amylalkohole besitzen die Ester und unter ihnen besonders das Amylnitrit und Amylacetat besonderes technisches Interesse. Sie werden, wie alle technischen Amylprodukte, gewöhnlich direkt aus der Amylalkoholfraktion der Fuselöle dargestellt und besitzen dementsprechend je nach der Herkunft und Behandlung der Fuselöle einen verschiedenen Gehalt an Isoamyl- und d-Amylester; vgl. Amylnitrit und Amylacetat.

Für den qualitativen Nachweis von Fuselöl, resp. Amylalkohol, existieren eine Reihe von Farbenreaktionen, die aber meist unklar sind. Zur qualitativen Prüfung auf das Vorhandensein von Amylalkohol im Äthylalkohol oder im Thio-

wein erweist sich die Geruchsprobe als am schärfsten. Man kann sie in der Weise anstellen, daß man einige Kubikzentimeter des zu untersuchenden Spiritus zwischen den Handflächen verreibt, wobei der Äthylalkohol schnell verdunstet und sich ein etwaiger Fuselgehalt durch den charakteristischen Geruch bald deutlich bemerkbar macht. Das Verdunsten des Alkohols kann auch durch Ausschwenken in einem großen Becherglase vorgenommen werden.

Die quantitative Bestimmung des Fuselöls, resp. seiner Hauptbestandteile, kann bei Anwesenheit größerer Mengen direkt durch Zerlegung des Gemisches mittels der Destillation in die einzelnen Fraktionen und Wägung derselben erfolgen. Zu diesem Zweck wird das Gemenge der Alkohole zunächst mit Pottasche scharf getrocknet und unter Verwendung eines vielkugeligen Fraktionieraufsatzes fraktioniert. Der beim Abdestillieren bis zu 125° verbleibende Rückstand oder besser noch die zwischen 128–132° übergende Fraktion wird als Amylalkohol angesehen. Zur genaueren Identifizierung können aus den einzelnen Fraktionen die Jodide bereitet und ihr Siedepunkt und Jodgehalt festgestellt werden. Auch kann man ev. aus den Alkoholen durch Oxydation die entsprechenden Fettsäuren darstellen und ihre Silbersalze analysieren.

Für die genauere Bestimmung des Fuselöls im Branntwein wird in der Gärpraxis und bei Steuer- und Zolluntersuchungen am meisten die ROESE-HERZFELDSche Methode angewandt. Das Verfahren beruht darauf, daß Chloroform einem Gemisch von 30%igem Alkohol und Fuselöl letzteres beim Schütteln entzieht, wodurch das Volumen des Chloroforms eine Vermehrung erfährt. Zu diesem Zweck wird in einem besonders konstruierten und kalibrierten Glasgefäß eine bestimmte Menge Chloroform mit 100 ccm des auf 30 Vol.% verdünnten zu untersuchenden Alkohols durchgeschüttelt und die Zunahme der Chloroformschicht, deren Absitzen man durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erleichtert, abgelesen. Eine Tabelle zeigt an, welcher Fuselölgehalt einer bestimmten Volumenvermehrung entspricht (*Arb. K. Ges.-Amt*, SELL. 4, 109; WINDISCH, 5, 373; Tabellen 4, 216–218. — Anweisung zur Bestimmung des Gehalts der Branntweine an Nebenerzeugnissen der Gärung und Destillation. Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 95, 305 [1895]. — Alkoholermittlungsordnung, Berlin, J. SPRINGER 1900, 15.). Die Methode besitzt verschiedene Mängel und ist nur für relative Werte brauchbar (F. EHRLICH, B. 40, 1031 [1907]; H. PRINGSHEIM, Bio. Z. 3, 233 [1907]).

Außer diesen Methoden ist nur noch das Verfahren von E. BECKMANN von Bedeutung (Z. Unters. N. G. 10, 143 [1905]; H. PRINGSHEIM in ABDERHALDENS' Handb. der biochem. Arbeitsmethoden II, 11). Es beruht auf der Abscheidung der höheren Alkohole vom Äthylalkohol durch Ausschütteln der mit Chlorcalcium gesättigten Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff, Überführung der höheren Alkohole in die Nitrite und Bestimmung ihres Gehalts durch Titration der aus den Nitriten freigemachten salpetrigen Säure mit Permanganat. Die Fehlergrenze der Methode beträgt im Maximum  $\pm 10\%$  (s. a. KOMAROWSKY, Ch. Ztg. 27, 1086; Ch. Ztrbl. 1903, II, 1396).

Die Bestimmung des Fuselöls oder der Amylalkohole auf ihren Gehalt an d-Amylalkohol geschieht durch Ermittlung ihres optischen Drehungsvermögens und entsprechende Umrechnung.

In der chemischen Technik finden die Fuselöle eine sehr ausgedehnte und mannigfache Verwendung zur Darstellung der Alkohole und ihrer verschiedenen Verbindungen, besonders der Ester. Amylalkohol als solcher und namentlich in Form des Amylacetats ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Harze, Fette,

Öle, das besser löst als Äthylalkohol, in vielen Zweigen der chemischen Industrie daher fast unentbehrlich ist und heute durch ein anderes Mittel ersetzt werden kann, so u. a. in der Nitrocelluloseindustrie bei der Herstellung des rauchlosen Pulvers. Aus Amylacetat (Butyron) und einer Reihe von Estern des Amylalkohols in verschiedener Mischung werden die Fruchtäther und Fruchtessenzen bereitet, die bei der Fabrikation von Bonbons, Limonaden, Fruchtgetränken eine große Rolle spielen. Amylacetat wird ferner noch zur Herstellung von bestimmten Lacken (Zaponlacke) und als Leuchtmittel zur Speisung der Hefnerlampe für photometrische Zwecke benutzt. Amylnitrit findet in der Medizin Anwendung.

Infolge der äußerst vielseitigen Verwertungsmöglichkeit der Fuselöle und infolge der Schwierigkeiten, größere Mengen als heute durch die Destillation zu erzeugen, ist der Preis dieses Handelsprodukts, das noch vor 25 Jahren als praktisch unverwerthbar galt, in den letzten Jahrzehnten enorm gestiegen. Der Preis für 1 dz Fuselöl betrug:

im Jahre 1901 . . . . .	50 M.
1905 . . . . .	140 „
1910 . . . . .	300 „
1911 . . . . .	480–600 „
Jan. 1912 . . . . .	1000–1200 „ (abhängig von Qualität)

Der Rückgang des Preises in den letzten 11½ Jahren erklärt sich daher, daß man sich seit einiger Zeit bemüht, billigere Ersatzstoffe, besonders als Lösungsmittel, in die Industrie einzuführen und außerdem die Erwartung hegt, daß es auf Grund der theoretischen Arbeiten über die Entstehung des Fuselöls bald gelingen wird, technische Verfahren zur Herstellung von Amylalkohol unabhängig vom Brennerbetrieb zu schaffen.

Die Aus- und Einfuhr von Fuselölen (Amyl-, Butyl-, Propylalkohol) für Deutschland belief sich auf:

	Ausfuhr	Einfuhr
1910 . . . . .	818 dz	27 dz
1911 . . . . .	563 „	360 „
1912 . . . . .	1237 „	1971 „

Über die gesamte Produktion an Fuselölen lassen sich nur ungefähre Schätzungen angeben, da Zahlen hierüber in der amtlichen Statistik fehlen. Lagt man nur die Mengen an Spiritus zugrunde, die aus Kartoffel-, Melassebrennereien und Prellhefefabriken gewonnen werden, und rechnet man den durchschnittlichen Gehalt des Rohspiritus zu 0,4 Gew.-% Fuselöl, so ergibt sich für das Berichtsjahr 1910/11 in Deutschland eine Gesamtproduktion an Fuselölen von 17250 dz.  
F. W. Zeecke.

**Amyläther**, Amyloxyd,  $C_4H_9 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ , entsteht in beträchtlicher Menge, wenn man Amylalkohol mit 10% Amyljodid im Autoklaven auf 250° erhitzt. Er riecht angenehm birnenartig.  $K_p$  172,5–173°;  $D^{15}$  0,78073.

Herstellung. G. Schaefer mit W. Süss, Bonn (J. R. P. 1903). Man mischt 10 kg Amylalkohol ( $K_p$  128–132°) mit 1 kg Schwefelkohlenstoff und erhitzt zum Sieden. Nach kurzer Zeit lagern Wasser, Amylalkohol und Amyläther abzuscheiden. Die beiden letzten Verbindungen kochen, wie in der Destillationstheorie beschrieben. Die Destillation beginnt zwischen 140–145°. Höhere Erhitzung soll nicht eintreten, weil sich sonst wertvolle Äther- und Amylen bilden. Nach 7 Stunden kühlt man auf 100° ab und destilliert bei 10 mm. Der Amyläther geht zuletzt über. Bei der Fraktionierung destilliert man 15 kg bei 162–165°. Man wägt die Fraktionen durch 1 g 95%ig. Methylalkohol, so daß 90 g. Äther mit 10 g. Methylalkohol in diesem Fall die absolute Flüssigkeit aus der ausgetrocknete, verdunstete, kühlt ab und destilliert erstere unter vermindertem Druck, während man letztere noch warm durch Wasser Amylalkohol in Methion bringt.

Lösungsmittel bei der Glycerinsäure, auch beim Teträthyläther und Fett- und Wachstätteln, Alkoholen etc.; zur Herstellung von Lacken mit 10% Teträthyläther.  
Zeecke.

G. Cohn.

**Amylenhydrat**, Amylenum hydratum, tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylcarbinol. Darstellung s. Amylalkohol; ebenda auch Eigenschaften. Empfohlen als Hypnoticum in Dosen von 2–4 g. Größte Einzelgabe 4 g, größte Tagesgabe 8 g.

Zernik.

**Amylenol**, Salicylsäureamylester, wird erhalten, indem man in eine gesättigte Lösung von Salicylsäure in Amylalkohol Salzsäuregas einleitet und nach mehreren Stunden das Reaktionsgemisch in Wasser gießt, wobei sich der Ester als Öl abscheidet, das in üblicher Weise gereinigt wird. Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,066.  $Kp_2$  115°; bei gewöhnlichem Druck 250° unter Zersetzung. Der Geruch erinnert an Mandarinenöl. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Wurde 1905 von Frankreich aus als Antirheumaticum empfohlen; innerlich in Kapseln à 0,2 g, äußerlich, auf Watte geträufelt, als Umschlag.

Zernik.

**Amylnitrit**,  $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$ , ist eine gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch.  $Kp$  97–98°;  $D^{15}$  0,880. Die Reaktion ist neutral oder schwach sauer. Angezündet, verbrennt die Verbindung mit leuchtender Flamme. Sie muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Eine konz. wässrige Lösung von 35 T. Natriumnitrit wird mit 44 T. Amylalkohol versetzt und auf 0° abgekühlt. Unter sehr energischem Rühren läßt man 43 Vol.-T. Salzsäure ( $D$  1,19) zutropfen, indem man durch äußere Kühlung die angegebene Temperatur innehält. Das abgeschiedene Öl wird gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 52 T. vom  $Kp$  94–98° (O. N. WITT, B. 19, 915 [1886]).

Amylnitrit diente zur Gewinnung von Diazo- und Isonitrosoverbindungen. Da es Pulsbeschleunigung und Erniedrigung des Blutdruckes bewirkt, so wird es bei Epilepsie, Asthma, Angina pectoris etc. therapeutisch angewandt.

G. Cohn.

**Amyloform** (PHARM. INSTITUT L. W. GANS, Frankfurt a. M.), das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Stärke, ein weißes, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, ebenso in den Wundsekreten Formaldehyd abgebendes Pulver, wurde s. Z. als Jodoformersatz empfohlen.

Zernik.

**Amyloid** s. Cellulose.

**Amylum** s. Stärke.

**Analgen** (Bayer), Äthoxyanabenzoylaminochinolin, Benzanalgen, Labordin, wurde dargestellt nach D. R. P. 60308 (o-Oxychinolin wird äthyliert, die Äthylverbindung nitriert und alsdann reduziert und die Aminoverbindung benzoyliert). Weißes geschmackloses Pulver vom Schmelzp. 208°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; s. Z. (1891) als Antineuralgicum und Antirheumaticum empfohlen; Dosis 0,5–1 g mehrmals täglich. Veraltet.

Zernik.

**Anämin** (J. B. LIEBE, Dresden), Eisenliquor, der 0,2% Fe als Eisenoxysaccharat, 2,5% Pepsin, 10% Zucker, 13,5% Weingeist, 0,5% aromatische Tinkturen und 73,3% Wasser enthalten soll.

Zernik.

**Anämosemilch** (W. LAKEMAYER, Bonn a. Rh.), eine 0,15%  $FeJ_2$  enthaltende Jodeisenbuttermilchkonzerve; gegen Blutarmut empfohlen.

Zernik.

**Anästhesin** (M. L. B.), p-Aminbenzoesäureäthylester, entsteht als saures Salz beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von p-Aminbenzoesäure oder durch Reduktion des p-Nitrobenzoesäureäthylesters. Weißes, geruchloses, feinkristallinisches Pulver; Schmelzp. 90–91°. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in fetten Ölen. Bereits 1890 von RIESERT dargestellt, wurde Anästhesin 1902 als lokales Anaestheticum in die Therapie eingeführt; Anwendung innerlich (0,3–0,5 g 1–3 mal täglich)



gegen Hyperästhesie des Mogens, in Form von Pastillen mit Menthol gegen Hustenreiz und Schluckbeschwerden, außerdem als 3–20%ige Salbe oder als Streupulver. Das leichter wasserlösliche phenylsalzsaure Anästhesin heißt Anesthetin (s. d.). Vgl. auch Propäsin und Cycloform.

**Anästhin, Anästhol, Anästhyl** sind Mischungen von Methyl- und Äthylchlorid in verschiedenen Verhältnissen, die Kältemaschinen zumal in der Zahnheilkunde empfohlen.

**Anästhol** Meyer soll aus 17% Äthylchlorid, 31,7% Ather und 51,5% Chloroform bestehen und ist zur Inhalationsnarkose bestimmt.

**Ancocit.** Name eines dem Migränin (s. d.) nachgebildeten Präparats.

**Aneson** (Anesin) (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel), ist eine wässrige Lösung von Acetonchloroform (s. Chloreton). Lokales Anaestheticum.

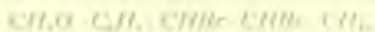
**Anesthol, Anesthyle**, s. Anästhol, Anästhyl.

**Anethol**, p-Methoxypropenylbenzol. Dient seit sehr langer Zeit bekannt, bereits 1820 von de SAUSSURE (*A. ch.* [2] 13, 280) wissenschaftlich untersuchte Bestandteil des Anisöls, Sternanisöls, Fenchelöls, Kobusöls etc. hat insofern ein gewisses Interesse für die Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle, als er der erste der langen Reihe von Einzelbestandteilen gewesen ist, die aus den rohen Ölen gewonnen und als wertvollere Produkte an Stelle der Rohöle dem Handel zugeführt worden sind (vgl. A. HESSE, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, 76.).

**Darstellung.** Das Anethol wird aus den fraktionierten Ölen durch Ausfrieren erhalten. Für seine synthetische Darstellung sind mehrere Verfahren angegeben. O. WALLACH (*A.* 357, 72, *Ch. Zentr.* 1907, I, 1976) gewinnt Anethol aus Anisaldehyd durch Kondensation mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester in Gegenwart von Zink. Erhalten des Kondensationsproduktes mit Kaliumbicyanat und Destillation der dabei entstehenden Anisyl- $\alpha$ -methylacrylsäure. Nach BEHAL und TIRETEAU (*Bl.* 4 3 301, *Ch. Zentr.* 1908, I, 1624) entsteht Anethol aus Anisaldehyd und Äthylmagnesiumbromid. Praktische Bedeutung können diese Methoden erst nach billigerer Herstellung des Anisaldehyds gewinnen. KLAGES (*B.* 35 2202 [1902]) reduziert Propionylanisol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  zum Carbinol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  und kocht das Acetat mit Pyridin.

**Eigenschaften.** Das in weißen Blättchen kristallisierende, inätherisch und nach Anis schmeckende Anethol schmilzt bei 22–23°, erstarrt bei 21–22°, siedet bei 233–234° (751 mm),  $D_{20}^4$  0,960,  $D_{15}^{20}$  0,999,  $n_D^{20}$  1,559 bis 1,561; es ist klar löslich in 3 Vol.-Teilen 90%igem Alkohol. Physiologisch ist es sehr wenig wirksam, nach VARENNÉ, ROUSSEL und GODFREY (*C. r.* 137, 1293 [1903]) bewirkt 70 g auf 1 kg Tiergewicht keinerlei Vergiftungsvorgänge. Schon 10–15 Minuten nach der Aufnahme wird das Anethol durch Lunge und Harn wieder ausgeschieden. Die Ausscheidung dauert längere Zeit.

Von den Derivaten des Anethols seien das Dibromid,



Schmelzp. 67°, das Nitrit  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}(\text{O})_2]$ , Schmelzp. 121°, und das Nitrochlorid  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{NOCl}]_2$ , Schmelzp. 127–128°, erwähnt, die auch zum Nachweis und Charakterisierung des Anethols verwendet werden. Von dem isomeren Eudragol (Methylchavicol, p-Methoxyallylbenzol), welches bei der Destillation mitalkoholisches Kahlöl in Anethol übergeführt wird, kann letzteres nach BALDINO (*B.* 42 1502, *Ch. Zentr.* 1909, I, 1870) durch Behandlung mit Mercuriacetat getrennt werden. Die Allylverbindungen liefern mit diesem Reagens feste Additionsverbindungen, während die Propenylverbindungen Glykole geben.

Mit Oxydationsmitteln behandelt, bildet Anethol je nach den Versuchsbedingungen Anisaldehyd (Salpetersäure), Anissäure (Chromsäure) oder p-Methoxyphenylglyoxylsäure, *Schmelzp.* 89° (Kaliumpermanganat). Durch die letztere Oxydationsreaktion kann Anethol vom isomeren Esdragol unterschieden werden.

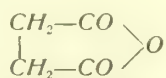
Bei längerem Stehen verändert sich das Anethol durch die Einwirkung von Luft und Licht, so daß es schließlich seine Krystallisationsfähigkeit verliert, dickflüssig und gelb wird und einen unangenehmen bitteren Geschmack annimmt. Nach de VARDA (*G.* 21, 183; *Ch. Ztrbl.* 1891, I, 788) soll diese Umwandlung zum Teil auf die Bildung des polymeren Photoanethols zurückzuführen sein. Nach HOERING und GRAEBERT (*B.* 42, 1204, *Ch. Ztrbl.* 1909, I, 1708) ist aber das Photoanethol nichts anderes als p,p'-Dimethoxystilben, das sich aus dem primär entstehenden Anisaldehyd bildet.

Anwendung. Das Anethol wird in der Pharmazie als Corrigens, insbesondere aber in der Likörfabrikation (Anisette) und in der Parfümerie in großen Mengen gebraucht. Eine Spezialwirkung übt das Anethol als bester Sensibilisator (Beschleuniger des Ausbleichens von Farbstoffen bei dem Ausbleichverfahren der Farbenphotographie) aus (vgl. LIMMER, *Phot. Korrespondenz* 1909; *Ch. Ztrbl.* 1909, I, 1441, II, 2212; 1910, II, 118; KÜMMEL, *Z. f. Phot.* 9, 54; *Ch. Ztrbl.* 1910, II, 1184).

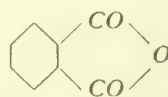
**Literatur:** EDUARD GILDFEISTER, Die ätherischen Öle, II. Aufl. 1910. L. Staackmann, Leipzig.  
— F. W. SEMMLER, Die ätherischen Öle. IV. Bd. 1907, Veit & Co., Leipzig. A. Hesse.

**Anhydride.** Anorganische Säureanhydride entstehen bei der Verbrennung einiger Elemente an der Luft oder im Sauerstoff, so aus Kohlenstoff Kohlenstoffdioxid oder Kohlensäure  $\text{CO}_2$ , das Anhydrid der in freiem Zustand nicht beständigen Säure  $\text{CO}_3\text{H}_2$ , die nur in Form ihrer Salze haltbar ist. Das gleiche gilt für die Schwefelderivate  $\text{SO}_2$  und schweflige Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Andere anorganische Anhydride sind wieder außerordentlich hygroskopisch und gehen schon an feuchter Luft in die beständigen Säuren über, so Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$ , Phosphorpentoxyd  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. s. w.

Organische Säureanhydride leiten sich von 1- oder mehrbasischen Säuren ab; erstere sind aus 2 Mol. Säure zusammengesetzt, z. B. Essigsäureanhydrid  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}-\text{O}-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , letztere können intramolekular entstehen, wenn bei der Abspaltung von 1 Mol. Wasser die Schließung eines 5- oder 6gliedrigen Ringes möglich ist (andere Ringschlüsse erfolgen selten) z. B.:



Bernsteinsäureanhydrid



Phthalsäureanhydrid

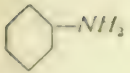
Die organischen Säureanhydride können durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Alkalisalze der Säuren gewonnen werden,



oder aus Säurechloriden und Pyridin und Wasser.

Die Säureanhydride geben leicht Additionsreaktionen; so addieren sie Wasser unter Bildung von Säuren; aus den Anhydriden 2basischer Säuren entsteht bei Einwirkung von Alkoholen der saure Ester, von Ammoniak das Halbamid, während Anhydride 1-basischer Säuren je 1 Mol. Säure und Ester, resp. Säure und Amid liefern. Anhydride dienen in der organisch-chemischen Technik teils zur Einführung von Acylresten, teils als Zwischenprodukte, wie z. B. Phthalsäureanhydrid.

F. Sachs



**Anilin**, Aminobenzol, wurde von UNVERDORBEN im Jahre 1818 aus der Destillation des Indigos gewonnen und als Krystallin bezeichnet. Im Jahre 1834 wurde es von RUNGE aus dem Steinkohlenteer isoliert und als Kyanol genannt. Der Name Anilin (Anil ist eine veraltete Bezeichnung des Indigos, während Nila im Indischen Blau bedeutet) wurde von FRITZSCHE im Jahre 1840 für das Einwirkungsprodukt von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure eingeführt. ERDMANN wies im Jahre 1834 nach, daß dieses Produkt identisch ist mit dem von UNVERDORBEN aus dem Indigo hergestellten. Erst im Jahre 1848, daß durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium Benzolamin entsteht. Dieses ist, wie FRITZSCHE nachwies, identisch mit dem Anilin von Runge. Ein Jahr später endlich konnte A. W. HOEHLER zeigen, daß alle oben genannten Nitrobenzole untereinander identisch sind.

### Technische Herstellung.

Als Ausgangsmaterial für die technische Herstellung des Anilins kommt ausschließlich Nitrobenzol (s. Benzol) in Betracht, das nach dem Vorstehende von

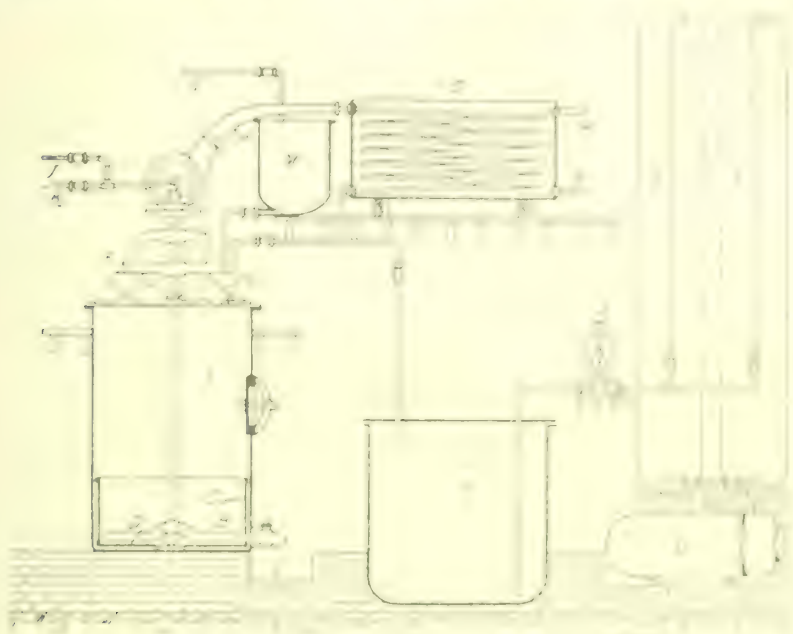
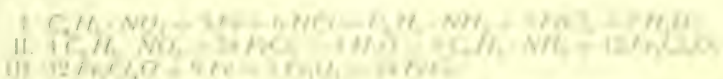


Abb. 151. Anilinölanlage.

A Reduktionskessel; B Rührflügel; C Gußeiserne Seitenplatten; D Chlorwasserfluß; E Hühnerkessel; F Einfülltrichter; G Nitrobenzolzufluß; H Kühlerrohr; J Zuleitung für anilinhaltigen Dampf; K Zuleitung für anilinhaltigen Dampf; L Abfuhrleitung für Eisenpulver; M Ventile für Nitrobenzol; N Ventile für Nitrobenzol; O Kessel; P Kohlenwasserstoff; Q Ventile für Kohlenwasserstoff; R Montage; S Dampfzuleitung; T Absatzröhren; U Monteur.

BEIMMEYER mit Eisen und Salzsäure reduziert wird. Die hierfür nötige Menge Salzsäure beträgt ungefähr  $\frac{1}{2}$  der Theorie, und der Prozeß selbst kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Zur technischen Ausführung der Reduktion dient ein Apparat, dessen Anordnung aus vorstehender Abb. 151 ersichtlich ist. Er enthält einen gußeisernen Reduktionskessel, der mit einem Rührer versehen ist. Hervorzuheben sind die auswechselbaren gußeisernen

weisen Platten C, mit denen der untere Teil sowie der Boden zum Schutze gegen eine zu rasche Abnutzung durch die abschleifende Wirkung der Bohrspäne ausgestattet sind.

Bei den Apparaten, welche in deutschen Fabriken gewöhnlich gebraucht werden, ist der Reduktionskessel nicht aus einem Stück sondern aus 3 Teilen zusammengesetzt, wobei der untere Teil zudem noch mit Steinen ausgekleidet ist, um auch die korrodierende Wirkung der Salzsäure auf das Eisen zu verhindern. Der Reduktionsapparat faßt ca. 3000 l. Der zum Erhitzen erforderliche Dampf wird durch die hintere Achse des Rührwerkes eingeleitet und strömt am äußersten Ende bei den Rührflügeln wieder aus. Zur Reduktion dienen ausschließlich reine, ölfreie gußeiserne Bohr- oder Drehspäne (Stahlspäne sind nicht zu verwenden), die auf Desintegratoren gemahlen werden.

Die weitere Arbeitsweise variiert in den verschiedenen Fabriken. Meist wird aus der erforderlichen Salzsäure, dem Wasser und einem Teile des Eisens eine Eisenchloridlösung erzeugt, in welche nach und nach das Nitrobenzol und die Hauptmenge des Eisens eingetragen wird. Man behält auf diese Weise die Herrschaft über die Reaktion in der Hand. Will man den bei der Bildung der Eisenchloridlösung frei werdenden Wasserstoff nicht preisgeben, so kann man schon in diesem Stadium mit dem Einfließenlassen des Nitrobenzols beginnen.

Z. B. werden in den Reduzierkessel 50,8 kg gemahlene Eisenspäne, 45,5 l Salzsäure und ca. 27,3 l Wasser durch den Fülltrichter *F* eingetragen und Dampf eingeleitet. Zu gleicher Zeit läßt man aus dem Vorratsgefäß *M* 453,5 kg Nitrobenzol in dünnem Strahle durch den Trichter *G* in den Apparat fließen. Der hölzerne Zapfen *E* im Trichter *F* wird fest eingesetzt und der Raum zwischen Zapfen und Trichter mit Eisenspänen gefüllt. Bei richtiger Handhabung des Zapfens können die Eisenspäne nach Bedarf in den Reaktionsraum hinabbeifördert werden, ohne daß nennenswerte Mengen der Dämpfe entweichen. Die Reaktion geht nun vor sich. Die entwickelten Dämpfe werden im Kühler *O* verdichtet; ihr Kondensat läuft nach entsprechender Hahnstellung bei *G* wieder in den Reduzierkessel, zusammen mit dem frischen Nitrobenzol zurück. Der Zusatz der Eisenspäne und des Nitrobenzols ist derart zu regeln, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird und die Menge des bei *G* wieder zurückfließenden Kondensats annähernd konstant bleibt. Wird die Reaktion zu heftig, so entstehen Verluste durch Bildung von Benzol. Vermindert sich die Menge des bei *G* zufließenden Kondensats, so erfolgt die Hinzugabe der Eisenspäne und des Nitrobenzols entsprechend rascher. Die Reduktion dauert annähernd 10 Stunden und erfordert im ganzen ungefähr 500 kg Eisenspäne. Kommt nach Zusatz des Eisens die Reaktion zum Stillstand, so wird noch einige Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt. Man erkennt die Beendigung der Reduktion daran, daß eine gezogene Probe des Destillats, das anfangs gelb war, völlig farblos ist. Ist dieser Punkt erreicht, so werden größere Dampfmengen eingeleitet und das gebildete Anilin ev. abgetrieben. Die Dämpfe werden wieder im Kühler *O* verdichtet, das Destillat aber wird im Vorratskessel *R* aufgefangen. Man pumpt nun das Anilin in die Absetzröhren *T*, worin es 48 Stunden sich selbst überlassen bleibt. Da Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 3% Anilin löst, so benutzt man zum Abtreiben des Anilins ganz allgemein eigene Dampfkessel, die mit Anilinwasser gespeist werden. Das Abtreiben des Anilins aus dem Reduzierkessel dauert ungefähr 8 Stunden. Erst in der letzten Stunde wird Dampf aus reinem Wasser hierzu verwendet. Bei Beendigung dieser Operation ist das in dem Reduktionskessel kondensierte Wasser völlig rein und kann zum Ausspülen des Eisenoxys in die Rinne *L* benutzt werden.

Die Eisenruckstände werden nach dem Trocknen entweder auf Eisenpulver verarbeitet oder verhüttet. Sie dienen auch zur Herstellung von Gasreinigungsmitteln, von Kunststeinen oder als billige schwarze Mineralfarben.

Das Anilinöl, das sich in dem Scheidegefäß *T* abgeschieden hat, wird in den Monteus *U* abgelassen, von wo aus es in den Vorwärmkessel für kaltes Wasser geschickt wird. Das im Scheidegefäß *T* abgeschiedene Wasser dient zur Heizung des Dampfkessels, der den zur Reduktion des Nitrobenzols und zur Entfernung des Ammoniaks Dampf liefert.

Zur endgültigen Reinigung wird das Rohanilin im Vakuum destilliert. Die Anordnung des hierfür gebräuchlichen Apparates ist aus Abb. 152 ersichtlich. Der Apparat ist aus Gußeisen und hat ein Fassungsvermögen von ca. 15000 kg Anilin daraus auf einmal destilliert werden können. Er wird durch Wasser von 170° geheizt, welcher die schmiedeeisernen Dampftrichter *C* durchströmt.

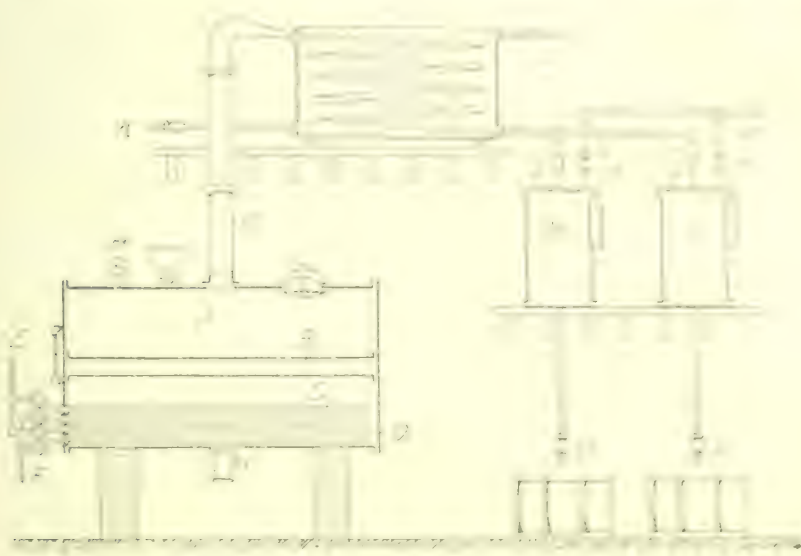


Abb. 152. Vakuum-Destillationsapparat für Anilinöl.

*A* Vakuumkessel mit Mannloch und Einföhrungshähnen; *B* innere hohle Stützen; *C, D* Dampftrichter; *E* Eintritt des überhitzten Wassers; *F* Austritt des überhitzten Wassers; *G* Hähne für das Destillat; *H* Hähne für das Wasser; *I* Hähne für das Wasser; *J* Kühler; *K* Kühlwasserzutritt; *L* Kühlwasseraustritt; *M* u. *N* Reservoir für das Destillat, die abwechselnd eingeschaltet werden, um die Destillation nicht zu unterbrechen; *O* Hähne für die Verbindung; *P* Hähne für die Verbindung; *Q* u. *R* Hähne; *S* u. *T* Lufteinlaßhähne; *U* u. *V* Ablaufhähne für das Anilinöl.

Das auf dem Kessel sitzende Abblendeventil ist aus Teflonblech und oben an drei parallel geschaltete Kühler aus Kupferspiralen angeschlossen, die nebeneinander in einem schmiedeeisernen Behälter stehen. Das Destillat fließt den beiden Vorlagen *M* und *N* zu, welche ihrerseits durch das Rohr *W* mit der Saugpumpe verbunden sind.

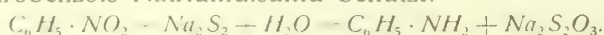
Die Anordnung der beiden Vorlagen gestattet ein kontinuierliches Arbeiten in der Weise, daß, wenn die eine gefüllt ist, was leicht an der Saugpumpe bemerkt wird, diese durch Hahnstellung ausgeschaltet und die zweite Vorlage benutzt wird. Der Inhalt der ersten Vorlage kann jetzt abgezogen werden, ohne daß das Vakuum aufgehoben zu werden braucht.

Zur Ausführung der Destillation wird der Apparat mit Rohanilin befüllt und der Dampf eingelassen. Die erste Fraktion (unreines Öl) wird in den in Abb. 1 beschriebenen Scheideapparat *T* gegeben. Die flüchtige Fraktion ist das reine Anilinöl, besteht aus Anilinöl neben einer kleinen Menge Benzol. Es wird abgezogen und

Reduktion des Nitrobenzols darf diese zweite Fraktion nur 4% des Destillats betragen. Diese zweite Fraktion wird von verschiedenen Operationen gesammelt, nochmals destilliert und hierauf in Benzol und Anilin getrennt. Die dritte Fraktion endlich liefert das reine, helle, wasserklare Anilin des Handels. Der Nachlauf beträgt ungefähr 5% des Gesamtdestillats und liefert seinerseits bei wiederholter Destillation 80% reines Anilin.

Nach vorstehender Methode geben 100 T. Benzol 110,85 T. Anilin, während die Theorie 119,2 T. verlangt. Jedoch ist hierbei auch berücksichtigt, daß 100 T. reines Benzol nur 154,5 T. Nitrobenzol anstatt 157,7 T. liefern.

Was die anderen Herstellungsmethoden für Anilin betrifft, so sind in erster Linie die Verfahren zu erwähnen, die Nitrobenzol auf elektrolytischem Wege reduzieren. Diese sind in den *D. R. P.* 116942, 117007, 127815, 130742 und 131404 von *Boehring* beschrieben, werden aber technisch nicht ausgenutzt, da sie mit der Eisenreduktionsmethode nicht konkurrieren können. Eine hübsche Methode ist im *D. R. P.* 144809 von J. KUNZ in Basel niedergelegt, die darin besteht, daß man zur Reduktion des Nitrobenzols Natriumdisulfid benutzt:



Das Verfahren gibt recht gute Ausbeuten an Anilin und läßt aus der wässrigen Lauge noch reines Natriumthiosulfat gewinnen. Jedoch stellt sich auch dieses Verfahren trotz seiner Vorzüge erheblich teurer als der eben geschilderte technische Prozeß.

Auch das im *D. R. P.* 139457 von *SENDERENS, D'ANDOUQUE DE SÉRIÈGE* und *CHIFFOLEIN* beschriebene Verfahren, darin bestehend, daß man dampfförmiges Nitrobenzol zusammen mit Wassergas bei 300–400° über Katalysatoren, wie Kupfer, Nickel etc., leitet, hat niemals technische Anwendung gefunden, da es nicht glatt verläuft. Die *BASF* schlägt für den gleichen Zweck Silber oder Gold als Katalysator vor, ohne daß dieser Weg praktisch ausgenutzt wird. Etwas aussichtsreicher erschien das im bereits erloschenen *D. R. P.* 204951 von der *Agfa* beschriebene Verfahren zur Herstellung von Anilin und anderen aromatischen Aminen. Nach dieser Methode wird Chlorbenzol durch Erhitzen mit konz. Ammoniaklösung unter Druck und Zusatz von Kupfersalzen als Katalysator in Anilin verwandelt. Obwohl infolge der zunehmenden Entwicklung der Alkalichloridelektrolyse gegenwärtig ein großer Überschuß an Chlor vorhanden ist, den man zur Herstellung von Chlorbenzol resp. Anilin verwerten könnte, ist dieses Verfahren ohne technische Bedeutung geblieben, da es einerseits infolge der großen Ammoniakmengen und des hohen Druckes eine große Apparatur benötigt und andererseits das Anilin zu einem wesentlich höheren Preise liefert als die gebräuchliche Methode.

Eigenschaften: Das über Zinkstaub oder im Vakuum destillierte Anilin ist ein farbloses Öl von  $D_4$  1,0342,  $D_{15}$  1,0254, das sich im Lichte alsbald braun färbt. Es erstarrt bei 5,96°;  $Kp_0$  71°;  $Kp_{33}$  92,4°;  $Kp_{760}$  182°. 1000 *ccm* Wasser lösen 34,81 *ccm* Anilin und 1000 *ccm* Anilin nehmen 52,22 *ccm* Wasser auf (*B.* 31, 2670 [1899]).

Temperatur	100 T. Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 T. Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68°	6,04

Anilin löst sich leicht in einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin, u. zw. um so leichter, je konzentrierter die Salzlösung ist. Es mischt sich ferner in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Benzol.

**Physiologische Wirkung.** Anilin ist ein starkes Gift, dessen Wirkung besonders speziell im Nervensystem äußert. Leichte Vergiftungsfälle machen sich durch Rötung der Haut, Gefühl von Müdigkeit und Schwäche, Schwindelgefühl, unsichere Gang, langsame, schwerfällige Sprache, Ermüddenzustände (Anämie) bemerkbar. Bei schweren Fällen färben sich die Lippen dunkelblau bis schwärzlich. Der Kranke ist sofort aus dem Arbeitsraum zu entfernen, die Kleider sind zu wechseln und Sauerstoffeinatmung in Verbindung mit künstlicher Atmung ist anzuwenden. Bei schweren Fällen sind Reizmittel, wie schwarzer Kaffee, Campher oder auch kein Alkohol darzureichen.

Zum Nachweis des Anilins dienen zweckmäßig Lösungen von unterchlorigsauren Salzen, die in wässriger, nicht saurer Anilininlösung eine violette Färbung hervorrufen.

Blauanilin ist aus reinstem Benzol hergestellt und fast chemisch reines Anilin. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15°. Es sollen 17–18% innerhalb 1–1½° übergehen.

Rotanilin dient zur Herstellung von Fuchsin. Über seine Zusammensetzung liegen Angaben von P. SCHOOP (*D.* 258, 276) und MÜLLHAUSER (daselbst 266), wonach es nachfolgende Zusammensetzung hat:

70% Anilin,  
21% p-Toluidin,  
44% o-Toluidin

Das Anilin, auch Blauanilin genannt, ist ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zwischenprodukten und Farbstoffen. Von den ersteren sollen nur die Alkylaniline, Diphenylanilin, Sulfaniläure, Phenylhydrazin, Acetanilid erwähnt werden. Von den Farbstoffen seien Anilinschwarz, Anilinfarbstoffe, Fuchsin und andere Anilinfarbstoffe genannt. Der Preis des Anilins stellt sich auf ca. M. 100 per 100 kg.

Von den Salzen hat hauptsächlich das **salzsaure Anilin** (Anilinsalz) Interesse, das in außerordentlich großen Mengen zum Schwarzfärben der Baumwolle (Anilinschwarz) Anwendung findet. Zu seiner Herstellung verfährt man derart, daß man in Tongefäße oder verleimte Holzkisten (von 1,2 m Länge, 70 cm Breite, 40 cm Tiefe) 100 kg Anilin bringt und 130–135 T. reine, chlorfreie Salzsäure vom spez. Gew. 1,1955 mittels eines Hebbers derart einlaufen läßt, daß das untere Ende des Hebbers in das Anilin eintaucht. Man rührt mit Glasstäben um und unterbricht den Salzsäurezufluß, sobald Fuchsinpapier blau oder weiß gefärbt wird. Nach 3–4stündigem Stehen läßt man die Mutterlauge ablaufen, schneidert die ineinander gewachsenen Kristallblätter des salzsauren Anilins ab und wäscht mit ganz wenig Wasser aus. Das Salz wird bei 50° getrocknet, die abfallende Mutterlauge wird entweder weiter konzentriert oder das Anilin daraus wieder gewonnen. Da das Anilinsalz Holz gelb färbt, so ist zur Erzielung eines weißen Produktes jede Berührung mit Holz auf das sorgfältigste zu vermeiden. Das salzsaure Anilin schmilzt bei 198°,  $K_p$  245°.

### Chloraniline.

Sie haben eine außerordentlich geringe technische Verwendung gefunden. Sie werden ausschließlich durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mittels Eisen und Salzsäure gewonnen.

o-Chloranilin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig,  $K_p$  207°,  $D_4$  1,2125.

Das flüssige m-Chloranilin siedet bei 230,5°,  $D_4$  1,2225.

p-Chloranilin schmilzt bei 70°,  $K_p$  242°,  $D_4$  1,1970.

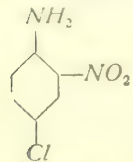
Von den Poly-Chloranilinen hat das 2,4-Dichloranilin für Anilinfarbstoffe ein gewisses Interesse. Als Ausgangsmaterial für seine Herstellung dient das durch

Nitrierung von p-Dichlorbenzol entstehende 2, 5-Dichlornitrobenzol. Das Dichloranilin schmilzt bei 50° und siedet bei 251°.

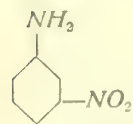
### Nitroaniline.

**o-Nitranilin.** Von den drei Nitranilinen findet das o-Nitranilin die geringste technische Verwertung, obwohl für seine technische Herstellung zwei sehr gut arbeitende Verfahren existieren. Das erste ist in den *D. R. P.* 65212 und 66060 beschrieben. Als Ausgangsmaterial dient Oxanilid, das durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Oxanilddisulfosäure liefert, die dann direkt in der schwefelsauren Lösung durch Behandeln mit Salpetersäure in die 2, 2'-Dinitrooxanilid-4, 4'-disulfosäure verwandelt wird. Verdünnt man die Reaktionsmasse mit soviel Wasser, daß die Flüssigkeit bei 120–150° siedet, und kocht einige Stunden am Rückflußkühler, so findet Verseifung und gleichzeitige Abspaltung der Sulfogruppe statt, wobei sehr reines o-Nitranilin entsteht.

Das zweite Verfahren beruht darauf, daß man das technisch leicht zugängliche o-Chlornitrobenzol mit Ammoniak unter Druck erhitzt. Das o-Nitranilin bildet orangegelbe Nadeln, die bei 71,5° schmelzen.



4-Chlor-2-nitranilin läßt sich ebenfalls sehr leicht aus dem durch Nitrierung von 1,4-Dichlorbenzol erhältlichen 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol durch Erhitzen mit Ammoniak herstellen. Auch für dieses relativ billige Material fehlt noch eine geeignete technische Anwendung.



m-Nitranilin wird ausschließlich durch Reduktion von m-Dinitrobenzol (s. d. unter Benzolderivate) hergestellt, u. zw. wird hierzu Natriumpolysulfid benutzt.

Nach A. COBENZL (*Ch. Ztg.* 37, 299 [1913]) werden 10 kg m-Dinitrobenzol in einem eisernen mit Rührwerk versehenen Montejus durch Einleiten von Dampf in 400 l Wasser in der Kochhitze fein verteilt und hierzu eine Lösung von 4 kg Schwefelblumen in 15 kg krystallisiertem Schwefelnatrium und 65 l Wasser langsam derart eingetragen, daß infolge der Reaktion das Gemisch nicht aus dem Kochen kommt. Nach Beendigung wird in die gelbe Lösung noch 15–20 Minuten Dampf eingeleitet und die heiße Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel in Holzbottiche filtriert, wobei beim Erkalten reines m-Nitranilin auskrystallisiert, das nach dem Erkalten zentrifugiert und mit Wasser alkaliefrei gewaschen wird. Infolge der Giftigkeit des Dinitrobenzols und m-Nitranilins sind alle in Betracht kommenden Apparate mit gutem Abzuge zu versehen. Hauptbedingung für ein gutes Gelingen der Reaktion ist die Verwendung von reinem Dinitrobenzol.

Das m-Nitranilin bildet gelbe Krystalle, die bei 114° schmelzen. 100 T. Wasser lösen bei 24° 0,12 T. Es dient hauptsächlich zur Herstellung von Azofarben wie z. B. m-Nitranilinorange, Alizaringelb GG. Ferner bildet es das Ausgangsmaterial für m-Phenylendiamin.

p-Nitranilin wird heute entweder durch Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Ammoniak oder durch Nitrierung von Formanilid oder Acetanilid hergestellt. Bei dem ersten Verfahren bilden sich als Nebenprodukte geringe Mengen von 4, 4'-Dinitrodiphenylamin, das seine Bildung der Einwirkung von p-Chlornitrobenzol auf bereits gebildetes p-Nitranilin verdankt und von dem es durch Behandeln mit Säuren ev. getrennt werden muß. Das Verfahren benötigt ferner einen sehr großen Überschuß an Ammoniak und, weil die Umsetzung unter Druck erfolgt, eine relativ kostspielige Apparatur.

Verwendet man dagegen Form- resp. Acetanilid als Ausgangsmaterial, so entsteht bei der Nitrierung immer eine gewisse Menge der isomeren o-Nitroverbindung, wodurch natürlich die Ausbeute herabgedrückt wird.

1. Aus p-Chlornitrobenzol. Die Gewinnung von p-Nitranilin nach diesem Verfahren ist in dem nachstehenden Abschnitt *D. R. P. 111.777* von F. G. L. beschrieben, nach welchem auch ein Teil des im Handel vorkommenden Nitranilins hergestellt wird. Das wesentliche hierbei ist die Verwendung eines 200-fachen Überschusses von reinem Ammoniak, das speziell von Verunreinigungen wie Pyridin etc., frei sein muß.

100 kg p-Chlornitrobenzol werden mit 2000 kg Ammoniak 18 Stunden auf 100–110° unter Druck erhitzt. Nach dem Ablassen wird das Öl 100-fach und getrocknet, wobei die Ausbeute 80–85% beträgt. Man arbeitet man dagegen nur mit 5 Mol Ammoniak, so muß die Temperatur auf 150–180° ausgedehnt werden, während bei einem großen Überschuß an Ammoniak in kürzerer Zeit bei niedrigerer Temperatur zu 100% gearbeitet werden kann.

2. Aus Acetanilid. Hierüber macht P. Meißner (D. R. P. 163.472 vom 10. 11. 1901) [1912]) ausführliche Angaben.

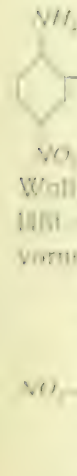
100 kg gemahlene Acetanilid (s. d.) werden unter Rühren in 2500 l Wasser eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Nach dem Erhitzen auf 30° kühlt und bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur eine Lösung von 100 kg Natriumhydroxyd in 100 l Wasser zugegeben. Die Mischung wird noch 2–3 Stunden gerührt, und wenn eine mit 1 l Essigsäure versetzte Probe in heißer, verdünnter Natronlauge klar löst, ohne daß sich ein Niederschlag bildet, so wird die Nitrierungsmasse in 2500 l Wasser und 1200 kg Eis ein- und unter Rühren in 2500 l Wasser aufgeschlemmt, aufgeköcht und mit einigen Kilogramm Essigsäure angesäuert, wobei nur die o-Verbindung verseift wird und das gebildete Öl abläßt. Hierauf wird abermals gepreßt und zur völligen Entfernung des Öls mit 1000 l Nitriersäure (1:1) behandelt. Das Öl wird entweder durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in Acet-p-phenylendiamin übergeführt oder wird durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in Acet-p-phenylendiamin übergeführt, welches Material für verschiedene Azofarbstoffe dient.

Für die Herstellung von p-Nitranilin wird die Mutterlauge des Acetanilids verwendet, ausgewaschene Preßkuchen in drei Partien in einem mit 1000 l Wasser und 550–700 kg Natronlauge (35%ig) enthält, eingeschaufelt und der Dampf während 2–3 Stunden zum Kochen erhitzt. Es ist darauf zu achten, daß die Masse beim Verseifen immer schwach alkalisch reagiert. Die Verseifung ist beendet, wenn sich die Masse in Salzsäure löst. Man läßt hierauf die Masse sich absetzen, zieht die Mutterlauge ab und wäscht noch 1–2mal mit schwach alkalischem Wasser in der Siedehitze. Nach dem Erkalten ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 80°. Um daraus handlich zu machen, muß das Produkt sehr fein gemahlen werden. Aus 100 kg Anilin erhält man 74–77,5% d. Th. Aus den alkalischen Mutterlaugen wird Natriumacetat gewonnen.

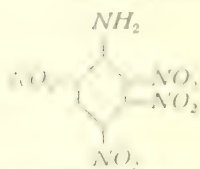
Das Nitranilin bildet gelbe Krystalle, die bei 147° schmelzen. Es lösen bei 20° 100 T. Wasser 0,077 T., während von der gleichen Menge Alkohol 5,84 T. gelöst werden. Das Nitranilin findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von p-Nitranilinrot und Alizarin gelb R sowie zur Gewinnung von p-Nitranilin.

2,4-Dinitranilin. Von den verschiedenen Dinitranilinen hat nur das 2,4-Dinitranilin technisches Interesse. Sie wird hergestellt durch Erhitzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit wässrigem Ammoniak unter Druck. Es bildet gelbe, bläulich schimmernde Krystalle, die bei 110° schmelzen, sehr wenig in siedendem und schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Das Dinitranilin dient zur Herstellung von Nitranilinrot und Alizarin gelb R sowie zur Gewinnung von p-Nitranilin. Infolge der geringen Löslichkeit in kaltem Wasser ist die Diazotierung des Dinitranilins nur in konzentrierter Lösung vorzunehmen.

Das 2,4,6-Trinitranilin (Pikramid) hat bis jetzt keine technische Anwendung gefunden, obwohl es von der Pikrinsäure, Pikramid, Pikramin und Ammoniak (s. d.) aus dem Pikramin (s. d.) gewonnen werden kann. Es ist ein gelber, kristalliner Körper, der in kaltem Wasser unlöslich ist, in siedendem Wasser leicht löslich ist. Es wird zur Gewinnung von p-Nitranilinrot und Alizarin gelb R verwendet.



Das 2, 3, 4, 6-Tetranitranilin entsteht durch Nitrierung von m-Nitranilin mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. Es ist von B. J. FLÜRSCHHEIM (*Z. Sch. Spr.* 8, 185 [1913]) zur Verwendung als Sprengstoff vorgeschlagen worden, wofür auch das Tetranitromethylanilin unter dem Namen „Tetritl“ in den Handel gebracht wird. Letzteres wird nach den Angaben von F. LANGENSCHIEDT (*Z. Sch. Spr.* 7, 445 [1912], s. auch *Ch. Ztg.* 37, 167 [1913]) durch Nitrierung von Monomethyl- oder Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure bei 44–55° hergestellt und das Rohprodukt durch Umlösen aus Benzol gereinigt. Es schmilzt bei 145°.



### Anilinsulfosäuren.

Die o-Anilinsulfosäure hat keine technische Anwendung gefunden, wohl aber die homologe p-Toluidin-o-sulfosäure (s. Toluol).

3-Aminobenzol-1-sulfosäure (Metanilsäure) wird durch Reduktion der m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen. Man trägt zu ihrer Herstellung reines trockenes Nitrobenzol unter Rühren in die 3fache Menge rauchender Schwefelsäure von 20%  $\text{SO}_3$  ein und erhitzt langsam während 5 Stunden auf 60–70° ev. unter Zusatz geringer Mengen von Schwefelsäure so lange, bis eine gezogene Probe beim Verdünnen mit Wasser klar gelöst bleibt. Hierbei entsteht als Hauptprodukt das m-Derivat, während die beiden Isomeren nur in untergeordneter Menge sich bilden. Für die Umwandlung in die Metanilsäure ist eine Isolierung und Reindarstellung der Nitrosäure unnötig. Man gießt vielmehr das Sulfierungsgemisch in die 10fache Menge Wasser und reduziert durch Zusatz von 1½ T. Eisenspänen in bekannter Weise. Hierauf wird Kalkmilch hinzugegeben, die Lösung des m-aminobenzolsulfosauren Calciums vom Eisenoxyd und Gips getrennt, in bekannter Weise durch Zusatz von Soda das Natriumsalz hergestellt und die Lösung nach der Konzentration weiter verarbeitet. Die freie Säure bildet lange Nadeln, die sich in 68 T. Wasser von 15° lösen. Die Metanilsäure dient hauptsächlich zur Herstellung von Metanilgelb.

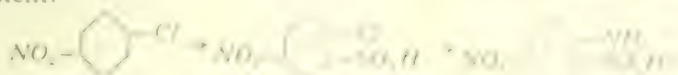
Ein Derivat der Metanilsäure, die Dimethylanilin-3-sulfosäure, findet ebenfalls technische Verwendung und dient ebenso wie die homologe Diäthylanilinsulfosäure als Ausgangsmittel für die Gewinnung von Dialkyl-m-aminophenolen. Sie wird durch Sulfierung der entsprechenden Dialkylaniline mit rauchender Schwefelsäure hergestellt. Über die Darstellung s. Dialkylaminophenole unter Phenol.

p-Aminobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) wird ausschließlich durch Erhitzen von schwefelsaurem Anilin nach dem sog. Backverfahren hergestellt. Zu ihrer Darstellung trägt man in 105 T. konz. Schwefelsäure, die sich in einem mit Rührwerk versehenen verbleiten Kessel befindet, 100 T. reines Anilin unter Rühren ein und bringt dann die Masse auf Bleche. Diese werden in einem Backofen (am besten im Vakuum) auf 200–210° erhitzt, bis eine gezogene Probe sich in Alkali klar löst, ohne daß beim Erwärmen der Geruch von Anilin auftritt. Nach ca. 4–6 Stunden ist die Umsetzung beendet; die erhaltene graue, blasige, rohe Sulfanilsäure wird in Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Soda aufgelöst, durch eingeleiteten Dampf von geringer Menge Anilin befreit und durch Eindampfen schließlich auf sulfanilsaures Natrium verarbeitet. Die Sulfanilsäure krystallisiert mit 2 Mol. Wasser in monoklinen Tafeln. 1 T. Säure löst sich in 182 T. Wasser von 0° und 166 T. Wasser von 10°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die in Wasser schwer lösliche Diazobenzolsulfosäure.



Sie dient hauptsächlich zur Herstellung von Azofarbstoffen, wie Orange, Tetrarot etc. Von den substituierten Anilinsulfosäuren haben insbesondere die Nitroderivate technisches Interesse.

Die p-Nitranilin-o-sulfosäure wird am zweckmäßigsten nach folgendem Schema hergestellt:



sie dient zur Herstellung von Lackrot P.

Die isomere o-Nitroanilin-4-sulfosäure wird aus der 1-Chlorbenzol-4-sulfosäure durch Nitrierung und darauffolgendes Erhitzen mit Ammoniak gewonnen. Sie dient ebenfalls zur Herstellung von Azofarben, wie z. B. Lichtorange.

Des ferneren sei hier noch auf die Chloranilinsulfosäuren hingewiesen, von denen die 1-Amino-3-chlor-6-sulfosäure z. B. durch Erhitzen von schwach-saurem m-Chloranilin nach dem bei der Sulfaniläure beschriebenen Verfahren gewonnen wird. Sie dient z. B. zur Herstellung von Permannalarange R (S. 47).

Erwähnt seien endlich noch die Alkyl- und Benzylanilinsulfosäuren. Sie werden hergestellt durch Eintragen von 2 T. Methyl- oder Äthylbenzylanilin in 5 T. rauchender Schwefelsäure und darauffolgendes Erhitzen auf 80°. Sobald sich aus einer gezogenen Probe beim Verdünnen mit Wasser und Alkali kein Alkylbenzylanilin mehr abscheidet, wird das Sulfierungsprodukt in 3 T. Wasser eingetragen und mit Lauge teilweise neutralisiert. Beim Umschütten scheidet sich dann die freie Säure nach längerem Stehen ab. Die Verbindung dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie z. B. Quinacrin B.

#### **Alkylierte, arylierte Aniline.**

Methylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , wird hergestellt durch Erhitzen von salz- oder schwefelsaurem Anilin mit Methylalkohol unter Druck.

a) 70 T. Anilin, 42 T. Methylalkohol und 8 T. Schwefelsäure werden im Autoklaven auf ca. 200° erhitzt;

b) 55 T. salzsaures Anilin und 16 T. Methylalkohol werden 2–3 Stunden auf 130° erhitzt, dabei steigt der Druck auf 5 Atm., später von selbst höher auf 25 Atm. Man erhitzt nach dem Nachlassen des Druckes noch ca. 6 Stunden auf 130° und löst nach Zusatz von Kalkmilch das Basengemisch ab.

Aus diesem Gemisch dürfte reines Monomethylanilin am zweckmäßigsten wohl auf folgende Weise gewonnen werden:

Durch Behandeln mit der äquivalenten Menge p-Toluolsulfoclorid und verdünnter Natronlauge wird Anilin und Monomethylanilin in die entsprechenden Toluolsulfoderivate umgewandelt, während das Dimethylanilin nicht angegriffen wird und mit Wasserdampf abgeblasen werden kann. Der Rückstand wird mit Natronlauge ausgezogen und das darin unlösliche Toluolsulfoderivat durch Erhitzen in der gleichen Gewichtsmenge schwefeliger, wasserfreier Essigsäure auf 100° unter geringem Druck in Wasser zerlegt. Durch Zusatz von Kalkmilch wird dann das Monomethylanilin abgeschieden und mit Dampf abgeblasen.

Man kann auch denselben Verfahren, mit äquivalenten Mengen von p-Toluolsulfoclorid und Anilin bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge kondensiert werden und das erhaltene Toluolsulfat dann mit Chlormethyl unter Druck oder mit Toluolsulfoclorid unter hohem Druck mit Alkali alkyliert werden. Nach dieser Methode erhält man auch einen Toluolsulfomethyl-anilin, das nach der oben angegebenen Methode in Monomethylanilin umgewandelt wird. Das reine Monomethylanilin findet übrigens in der Technik keine Verwendung.

Es ist flüssig,  $Kp_{760}$  193,8°,  $D_{20}^{20}$  0,9921.

Dimethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , wurde im Jahr 1850 von A. W. HOFFMANN entdeckt und durch Erhitzen von Anilin mit Dimethylgas gewonnen (A. 14, 130 [1850]). LAUTH hat diese Base durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Halogenäthyl hergestellt. In die Technik wurde dieses Verfahren von BARTIS eingeführt. Nach dem Abgießen

von J. WALTER (*Ch. Ztg.* **34**, 611 f [1910]) wird das Dimethylanilin jetzt ausschließlich unter Verwendung von Schwefelsäure gewonnen.

80 kg Anilin, 78 kg Methylalkohol, 8 kg Schwefelsäure 66° B $\epsilon$  werden in einem Autoklaven, der in einem Metallbad befindet, auf 230–235° während 9–10 Stunden erhitzt, wobei der Druck auf 10 Atm. steigt. Nach dem fast völligen Abkühlen öffnet man den Autoklavenhahn und leitet die entströmenden Gase durch einen Kühler, worin der Methylalkohol verdichtet wird. Der gebildete Methyläther entweicht nach dem Waschen mit Wasser ins Freie oder kann zweckmäßig in rauchender Schwefelsäure absorbiert werden, wobei Dimethylsulfat (s. d.) entsteht.

Der Autoklaveneinhalt wird dann in den Abtreiber gedrückt, der mit einer der angewandten Schwefelsäure entsprechenden Menge Natronlauge beschickt ist; hier wird das Dimethylanilin, das noch geringe Mengen Methylalkohol enthält, mit Dampf abgelassen und dann in einem Scheidegefäß vom Kondenswasser getrennt. Die Ausbeute beträgt 98 kg Dimethylanilin, das sind 92% d. Th.

Wichtig ist, daß möglichst acetonfreier Holzgeist verwendet wird (*B.* **13**, 1006 [1880]), da bei Gegenwart von Aceton die Ausbeute an Dimethylanilin vermindert wird und ein für verschiedene Zwecke unbrauchbares Dimethylanilin entsteht. Es ist ferner selbstverständlich, daß völlig reines Anilin (Blauanilin) benutzt werden muß. Der Autoklav wird zweckmäßig aus Gußeisen oder säurefestem Guß hergestellt. Das Metallbad, das zum Erhitzen des Autoklaven dient, besteht aus einer Legierung von 71% Blei und 29% Zinn.

Das Dimethylanilin ist eine fast farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 2,5° schmilzt und bei  $Kp_{761}$  192,5° siedet;  $D_{15}^{15}$  0,9621. Als Verunreinigungen des technischen Dimethylanilins sind in erster Linie Anilin und Methylanilin zu erwähnen, ferner höher siedende Kondensationsprodukte, die von der Verwendung eines unreinen Methylalkohols herrühren.

Für die Untersuchung kommt die Siedepunktbestimmung und namentlich das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid in Betracht. Reines Dimethylanilin gibt beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid eine geringe Temperaturerniedrigung, während bei Gegenwart von Monomethylanilin und Anilin eine erhebliche Temperatursteigerung stattfindet.

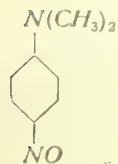
Die Methode ist so empfindlich, daß sie zur quantitativen Prüfung geeignet ist, wenn das Gemisch kein Anilin und nur wenig Monomethylanilin enthält.

Es werden dann 5 ccm des zu prüfenden Dimethylanilins mit 5 ccm Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur gemischt, wobei jeder Grad Temperaturerhöhung ca.  $\frac{1}{2}\%$  Monomethylanilin entspricht. Hierbei ist aber zu beachten, daß beim Vermischen von völlig reinem Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von 0,5° auftritt, die natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen ist. Zur Bestimmung des Monomethylanilins im Dimethylanilin kann auch die von E. NOLTING und BOASSON (*B.* **10**, 795 [1877]) angegebene Methode benutzt werden, die auf dem verschiedenen Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure beruht. Zu diesem Zwecke wird das Anilin, Methyl- und Dimethylanilin in Salzsäure gelöst und mit Nitritlösung versetzt, wobei das Anilin in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeht, die beide in Lösung bleiben, während sich das aus Monomethylanilin gebildete Methylphenylnitrosamin als gelbes Öl abscheidet, mit Äther ausgezogen und gewogen werden kann. Durch Behandeln mit Reduktionsmitteln wird schließlich daraus reines Monomethylanilin gewonnen.

Handelt es sich schließlich um die quantitative Bestimmung von Anilin und Monomethylanilin in Dimethylanilin, so leistet die von REVERDIN und DE LA HARTE (*Ch. Ztg.* **13**, 387 [1889]) angegebene Methode gute Dienste. Hiernach wird zur Bestimmung des Anilins diazotiert und das Diazobenzolchlorid mit Hilfe einer R-Salz-( $\alpha$ -Naphtholdisulfosaure)-Lösung von bekanntem Wirkungsgrade titriert. Eine andere Probe des Gemisches wird dann mit einem bekannten Gewicht Essigsäureanhydrid behandelt; nach dem Zersetzen des unverbrauchten Essigsäureanhydrids mit Wasser wird der Überschuß unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mittels Natronlauge zurücktitriert.

Das Dimethylanilin dient zur Herstellung von Methylviolett, Michlers Keton, Krystallviolett, ferner Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-m-aminophenol.

#### Nitrosodimethylanilin.



Nach WALTER werden in einem mit Rührer versehenen Holzbottich 26 kg Dimethylanilin in 100 kg Salzsäure ( $D$  1,17) eingerührt und 100 kg fein zerschlagenes Eis hinzugefügt, wobei die Temperatur auf  $-15^\circ$  fällt; hierauf läßt man innerhalb 5 Stunden eine Lösung von 16 kg Natriumnitrit in 35 l Wasser einlaufen, wobei die Temperatur nicht über  $5^\circ$  steigen soll. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird das salzsaure Nitrosodimethylanilin abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure etwas gewaschen. Das auf diese Weise dargestellte Salz ist haltbar.

Durch Zersetzen mit Sodalösung wird die Base gewonnen. Sie bildet grüne Blätter. *Schmelzp.* 85°. Die Base selbst ist nur halbbasisch, wenn sie mit etwaigen Prozenten Soda vermischt ist. Sie dient zur Herstellung von Safraninblau. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird sie quantitativ in Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin verwandelt:



Dieses Verfahren ist das beste zur Herstellung von reinem Dimethylanilin. Das salzsaure Nitrosodimethylanilin wird meistens, ohne isoliert zu werden, durch Reduktion in p-Aminodimethylanilin verwandelt, das zur Herstellung von Safranin dient. Auch für die Gewinnung von Methylblau wird Dimethylanilin benutzt.

Äthylanilin,  $C_6H_5NH \cdot C_2H_5$ , *Kp.* 180° (*D*<sub>15</sub> 0,9382–0,9383). Erhitzen von äquimolekularen Mengen salzsauren Anilins und Äthylalkohol auf 180°, wobei beim Erkalten ca. 70% Monoäthylanilin in Form des schwer löslichen Salzes auskrystallisieren. Man kann auch verfahren, daß man das saure, grüne Anilin durch Zusatz von Schwefelsäure als saures Salz in Äthylalkohol abscheidet, wobei das leicht lösliche schwefelsaure Monoäthylanilin in Lösung bleibt. Reines Monoäthylanilin findet als solches keine Verwendung, es dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von

Äthylbenzylanilin,  $C_6H_5N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ , *Kp.* 255–286° unter geringer Zersetzung. Für die technische Herstellung verfährt man derart, daß salzsaures Anilin durch Erhitzen mit Alkohol in ein Gemisch aus annähernd gleichen Teilen Äthylanilin und Diäthylanilin umgewandelt wird. Dieses Gemisch wird dann mit Benzylchlorid und Sodalösung erhitzt, wobei Äthylbenzylanilin sich bildet. Das Äthylbenzylanilin dient zur Herstellung von Säuregrün.

Diäthylanilin,  $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ , wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Äthylalkohol unter Druck hergestellt. Es ist jedoch schwierig, hierbei ein reines Monoäthylanilin völlig freies Produkt zu erhalten. *Schmelzp.* –38,8°, *Kp.* 188°, *D*<sub>15</sub> 0,9389.

Durch Behandeln mit salpetriger Säure entsteht das p-Nitrosodimethylanilin, das beim Erhitzen mit Natronlauge reines Diäthylamin und Nitrosodimethylanilin liefert. Das Diäthylanilin dient zur Herstellung von Brillantgrün.

Benzylanilin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , wird durch Einwirkung von Anilin auf Benzylchlorid gewonnen.

100 T. Benzylchlorid werden mit 300 T. Anilin gemischt. Es beginnt sich zu kühlen, man kühlt durch geeignete Khlung und durch Rühren ab, bis die Temperatur auf unter 20° sinkt. Dann wird die Mischung in eine Vorrichtung mit Rührwerke, die sich und treibt den größten Teil des unveränderten Anilins ab. Das zurückbleibende, schwer flüchtige, ölige Benzylanilin wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich das sehr schwer lösliche salzsaure Benzylanilin abscheidet. Das noch vorhandene Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht. Das Benzylanilin wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und die Base daraus mit Natronlauge abgeschieden. Das reine Benzylanilin schmilzt bei 22°, *Kp.* 205–206° (*D*<sub>15</sub> 1,000).

Diphenylamin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , wird nach dem von Dr. L. von Guérard und ChabotEAU im Jahre 1866 angegebenen Methode nach seiner Reinheit gewonnen. Man erhitzt molekulare Mengen von Anilin und Äthylalkohol, während es 10 Stunden im Autoklaven auf 200–230° erhitzt. Dem Reaktionsgemisch das unveränderte Anilin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure. Das reine Diphenylamin erstarrt beim Erkalten und wird durch Destillation am besten im Vacuum gereinigt. *Schmelzp.* 54°, *Kp.* 322°. Es dient zur Herstellung von

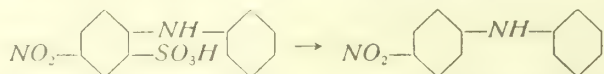
Orange IV (Diphenylaminorange), von Metanilgelb und Diphenylblau. Es wird besonders in Frankreich bis zu 8% dem Nitrocellulosepulver als Stabilisator zugesetzt (*Z. angew. Ch.* **26**, 269 [1913]).

Methyldiphenylamin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , wird durch Erhitzen von Diphenylamin mit Salzsäure und Methylalkohol unter Druck gewonnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 292°.

Von den Diphenylaminderivaten haben die Nitroverbindungen als Zwischenprodukte ein gewisses Interesse. Sie lassen sich aber nicht durch Nitrierung in reinem Zustand herstellen, sondern werden zweckmäßig synthetisch aufgebaut.

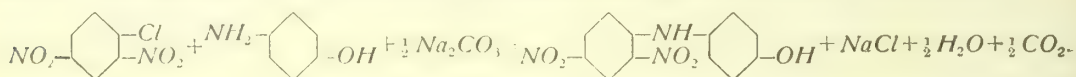
o-Nitrodiphenylamin wird zweckmäßig durch Erhitzen von o-Chlornitrobenzol und Anilin unter Zusatz von Natriumacetat hergestellt. Es bildet gelbrote Tafeln. *Schmelzp.* 75°. Durch Reduktion entsteht das bei 80° schmelzende o-Aminodiphenylamin, welches für die Herstellung von Flavindulin dient.

Das p-Nitrodiphenylamin bildet orangefarbene, bei 133° schmelzende Blättchen. Es wird zweckmäßig nach der von F. ULLMANN angegebenen Methode (*B.* **41**, 3746 [1909]) durch Behandeln der Nitrodiphenylaminsulfosäure mit Salzsäure gewonnen.



Das durch Reduktion daraus hergestellte p-Aminodiphenylamin findet zum Schwarzfärben von Haaren und Pelzen Verwendung.

Das asymmetrische 2,4-Dinitrodiphenylamin findet als solches keine Verwendung, wohl aber das sich davon ableitende 2,4-Dinitro-4-oxydiphenylamin. Es wird aus 2,4-Dinitro-1-Chlorbenzol und p-Aminophenol gewonnen:



Es dient für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen.

Das Hexanitrodiphenylamin (s. auch Aurantia) diente auch als Explosivstoff (*D. R. P.* 86295, *Griesheim*), Ausführliche Angaben über seine technische Herstellung macht Th. CARTER (*Z. Sch. Spr.* **8**, 205, 251 [1913]).

### Anilide.

Formanilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot COH$ , wird durch Erhitzen von Anilin mit Ameisensäure hergestellt. Es schmilzt bei 46° und dient zur Gewinnung von p-Nitroanilin. Acetanilid s. d.

Acetessiganilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , und seine Derivate haben in neuerer Zeit vielfach zum Aufbau von Azofarbstoffen Verwendung gefunden. Die Anilide werden zweckmäßig durch Erhitzen von Acetessigester mit Anilin oder seinen o-Substitutionsprodukten oder Homologen in einem indifferenten Lösungsmittel hergestellt.

**Wirtschaftliches.** Die Herstellung von Anilin und Anilinsalz wird vor allem in Deutschland ausgeführt, wo die Farbenindustrie vielfach selbständig die Rein-darstellung in eigenen Betrieben ausführt. Unter den Produzenten sind besonders hervorragend die *Agfa*, *BASF*, *Griesheim*, *t. Meer*, *FABR. DE PROD. CHIM. DE THIANN ET DE MULHOUSE*, *M. L. B.* und *Wülfig*. Ferner wird Anilin noch in England, Belgien, Frankreich und Rußland hergestellt, doch reicht die Produktion bei weitem nicht an die Deutschlands heran.

Die deutsche Reichsstatistik seit 1907 zeigt, daß die Ausfuhr an Anilin (Anilinöl) und Anilinsalzen, worunter in erster Linie das Chlorhydrat („Anilinsalz“

schlechtweg genannt) hervorzulieben ist), einen sehr großen Umsatz gewonnen hat, während die Einfuhr ziemlich unbedeutend ist.

Anilin (Aniline), Anilinschwarz (An. Schwarz) des Handels.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in 1000 kg	Wert in 1000 M	Menge in 1000 kg	Wert in 1000 M
1907	1372	127	2730	250
1908	501	47	3179	295
1909	579	54	3671	339
1910	1976	181	7201	660
1911	415	40	1496	139
1912	318	30	1000	92

Während die geringe Einfuhr aus Belgien und England kam, betrafte die Ausfuhr in den beiden letzten Jahren 1911 und 1912 vor allem auf die folgenden Länder.

Land	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in 1000 kg	Wert in 1000 M	Menge in 1000 kg	Wert in 1000 M
Vereinigte Staaten	1	0,1	100	9
Schweiz . . . . .	1	0,1	1500	140
Rußland . . . . .	1	0,1	1000	90
Österreich-Ungarn	1	0,1	2000	180
England . . . . .	1	0,1	500	45
Italien . . . . .	1	0,1	5437	500
Spanien . . . . .	1	0,1	3286	300

**Literatur:** G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers. Bd. I. (1906) S. 111. — W. HOFMANN, Die Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien. (1906) S. 111. — BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 6. Aufl., Bd. IV, Berlin 1911. — F. Ullmann, Trade Journal 1906, 59.

**Anilingrau,** B. R. (Agfa, Cassella), saure Anilinfarbstoffe, entstehen beim Sulfieren der spritzlöslichen Nigrosine und dienen fast nur noch zum Färben von Seidenstoffenpart.

**Anilinscharlach** R. (A. Meer), basischer Triphenylmethanfarbstoff. Zergelbes bis dunkelrotes Pulver, dient zum Färben tannierter Baumwolle, ferner zum Färben von Papier, Jute, Kokos, hauptsächlich aber zum Färben vegetabilisch gegerbten Leders, da die erzielten Scharlachttöne voll und reibecht sind. (A. Meer)

**Anilinschwarz.** Die Entdeckung des Anilinschwarz dürfte RICHARD B. ZIEGLER zuschreiben sein, der bereits im Jahre 1834 beobachtete, daß das aus Steinkohlenteer isolierte Kyanol (Anilin), als salzsaures Salz auf einen mit Bichromat getränkten Stoff aufgedruckt, nach zwölf Stunden eine grüne Färbung ergibt, die dem Waschen widersteht. Die praktische Verwendung dieser Reaktion zum Färben und Bedrucken der Gewebe war allerdings erst möglich, nachdem durch die Arbeiten von A. W. HOFMANN die Identität des Kyanols mit dem Anilin, das man durch Reduktion von Nitrobenzol herstellen konnte, erwiesen war und das Anilin durch die Aufschwung der Farbenindustrie seit den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts technisch zugänglich geworden war.

Die englischen Chemiker CALVERT, CALVERT und LOWE (Z. J. vom 11. Juni 1860) waren wohl die ersten, die die Erzeugung von Dunkelgrün bzw. Dunkelblau (Azurin) auf der Faser durch Oxydation von Anilin wählten. Aber die eigentliche Herstellung von Anilinschwarz dürfte wohl erst LAMBERTON in Aachen im Jahre 1863 (F. P. vom 28. Januar 1863) erreicht haben, der die Oxydation von Anilin durch Chlorat bei Gegenwart einer Kupferlösung als Sauerstoffüberträger vornahm. Die LIGHTFOOTSche Erfindung war von der größten Tragweite und ist die

hats zahlreichen späterer Verfahren. Für Druckzwecke ist allerdings das LIGHTFOOTSche Schwarz deshalb nicht geeignet, weil das lösliche Kupfersalz die Stahlrackel angreift; CHARLES LAUTH gehört (1864) das Verdienst, das unlösliche Schwefelkupfer eingeführt zu haben, das jetzt noch gebraucht wird; später (1876) wurden von CHWARD und WITZ dafür auch Vanadinsalze gebraucht, 1881 auch unlösliches Bleichromat (Schmidlin, vgl. Kattundruck). An Stelle von Chlorat erwiesen sich noch andere Oxydationsmittel als technisch geeignet, so Manganbister (LAUTH 1869), Bichromat (BOBOUT, 1865), Ferro- und Ferricyansalze bei Gegenwart von Chlorat (CORDILLO 1863) u. a. m., die sich nach und nach einführten und zu den jetzigen Verfahren Anlaß gaben.

Die Bedeutung des Anilinschwarz in der Textilindustrie ist eine ganz enorme; es werden täglich tausende von Kilogrammen Anilin auf der Faser zu Anilinschwarz oxydiert. Nur ein geringer Bruchteil wird in Substanz erzeugt und dient als Lackfarbe im Kattundruck.

### Konstitution, Formel und Eigenschaften des Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz bildet sich durch einen Oxydationsvorgang aus Anilin, u. zw. können, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, die verschiedensten Oxydationsmittel zur Verwendung kommen. Es ist allerdings hierbei zu beachten, daß die Oxydation nur unter bestimmten Bedingungen erfolgt; am besten geht sie bei Gegenwart eines Metalles vor sich, welches verschiedene Oxydationsstufen bildet und daher als Sauerstoffüberträger dient (Kupfer, Vanadium, Eisen u. s. w.); doch ist, wie ROSENSTIEHL erwiesen hat, die Gegenwart eines Metalles nicht unbedingt nötig, und es können auch organische Körper: p-Phenylendiamin, p-Aminophenol u. s. w. (vgl. GREENSches Verfahren) die Rolle des Sauerstoffüberträgers spielen.

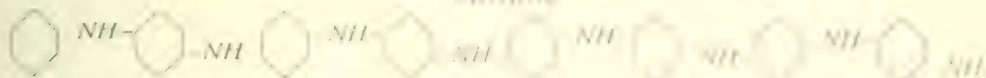
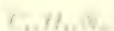
Die Formel und Konstitution des Anilinschwarz selbst waren lange Zeit unbekannt, trotzdem sich viele Forscher: GOPPELSROEDER, NIETZKI, KAYSER, LIECHT und SUDA u. a. m. mit dieser Frage ausführlich beschäftigten. Es ist aber zu bemerken, daß die Anwendung des Anilinschwarz vom praktischen Standpunkte aus sich unbekümmert um die wissenschaftliche Forschung entwickelte, und die erst in den letzten Jahren erfolgte Aufklärung der Konstitution durch WILLSTAETTER, GRIEN und Mitarbeiter hat vorläufig an den Anwendungsmethoden, die ohne Kenntnis dieser Konstitution entstanden waren, nichts geändert.

Die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz erfolgt unter Wasserstoffentziehung und wurde früher wie folgt formuliert:  $x(C_6H_5NH_2) + xO = (C_6H_5N)_x + xH_2O$ . Heute wissen wir, daß das Anilinschwarz der Formel  $(C_6H_4N)_8$  entspricht, daß also zur Oxydation etwas weniger Sauerstoff nötig ist, als man früher annahm. Dagegen besteht die Tatsache weiter, daß das Anilin nur in Form seiner Salze (Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat, Tartrat u. s. w.) oxydiert werden kann, und da die entstandene Schwarzbase weniger Säure bindet als das als Ausgangsmaterial dienende Anilin, so muß notwendigerweise bei dem Oxydationsprozeß Säure frei werden, die unter ungünstigen Umständen auf die pflanzliche Faser zerstörend einwirken kann. Insbesondere hat sich dieser Übelstand in der ersten Zeit der Anilinschwarz-erzeugung störend bemerkbar gemacht, bis er durch passende Maßnahmen (Anwendung der schwächer wirkenden organischen Säuren, Weinsäure z. B.) behoben werden konnte; doch ist es jetzt noch nicht möglich, ein Oxydationsschwarz oder Dampfschwarz herzustellen, welches die Faser absolut nicht angreift. Selbst mit den besten Verfahren ist eine Schwächung von mindestens 10% vorhanden, die bei unvorsichtigem Arbeiten ganz beträchtlich zunehmen kann. Dies ist der eine Übelstand des Anilinschwarz, der von Blauholzschwarz und Schwefelschwarz nicht

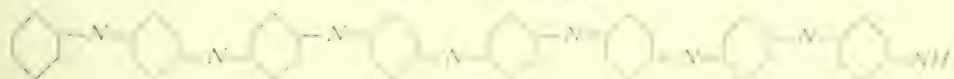
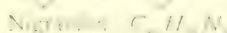
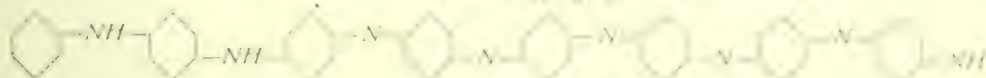
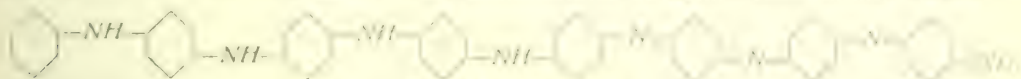
geteilt wird, ein zweiter Übelstand ist seine Vergrünbarkeit, d. h. die Tatsache, daß Anilinschwarz beim Lagern und Waschen, insbesondere auch durch den Einfluß der schwefligen Säure grün wird. Um diese Tatsache richtig zu verstehen, sei, ohne auf Einzelheiten einzugehen, die an anderer Stelle ausgeführt werden sollen, kursorisch über die Konstitution desselben hier bemerkt.

Bei der Oxydation von Anilin werden auch dem gezeigten Anilinderivat mindestens acht Anilinkerne indaminiert verknüpft, es sind demnach verschiedene Chinonstufen denkbar, u. zw. ein- bis vielfach chinonide Produkte. Eine einfach chinonide Stufe dürfte dem sog. Emeraldin ( $C_{16}H_{10}N_8$ ) entsprechen, welche als Base blau (Maurin von CALVERT), als Salz grün ist, durch Oxydation entsteht daraus das hoch chinonide Schwarz, das Pernigranilin ( $C_{16}H_8N_8$ ), welches als dunklere Farbe ergibt und daher von Säuren weniger verändert wird. Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, insbesondere schwefliger Säure, wird das Pernigranilin zu Nigranilin, dann zu Emeraldin reduziert und dadurch auch die Säureempfindlichkeit gesteigert; Nigranilin ist aber wie Emeraldin, wenn auch schwieriger, vergrünbar.

Der wenig gefärbten Leukobase des Anilinschwarz kann mit großer Sicherheit die folgende entwickelte Formel zugeschrieben werden:



so daß die für uns interessanten Oxydationsstufen folgende Konstitution haben:



(wobei für die 2fache und 3fache chinonide Stufe die chinoiden Kerne willkürlich angenommen werden)

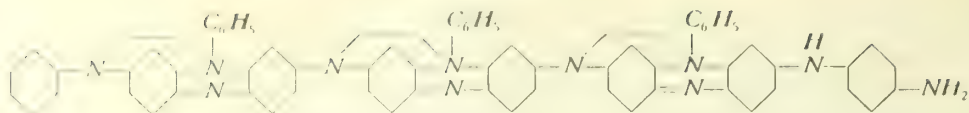
Nun kennt aber die Technik ein wenig vergrünliches oder unvergrünliches Schwarz, das durch Säuren und Reduktionsmittel nicht oder kaum verändert wird, und welches aus dem vergrünlichen Schwarz durch weitergehende Oxydation, insbesondere bei Gegenwart von Anilin erzeugt werden kann. Wenn man sich gegenwärtig, daß das Nigranilin ein Indamin ist, so wird die Überführung in unvergrünliches Schwarz dadurch bewirkt, daß durch Einführung von Anilin bei gleichzeitiger Oxydation ein Azinderivat sich bildet, u. zw. kann, da mehrere chinonide Stufen vorhanden sind, die Azinbildung ein oder mehrere Male stattfinden, so daß auch hier verschiedene Produkte bzw. Stufen denkbar sind.

GREEN kommt daher zum Schluß, daß das unvergrünliche Anilinschwarz ein hochmolekulares Azin, bzw. Arylazinominderivat darstellt, welches als Base z. B. folgender Formel entspräche<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Vgl. WILKINSON und WILKINSON, *J. R. Soc.* 1118 (1900), 1120, 2076 (1910), 1121, 1162 (1911); dann die folgenden Arbeiten von GREEN und MURPHY.

<sup>2</sup> H. BUCHHEIT, *Z.* 40, 1411 (1905), 47, 1001 (1906), A. G. GREEN und S. CH. WILKINSON, *Soc.* 97, 1206 (1910), A. G. GREEN und S. WILKINSON, *J. R. Soc.* 1164 (1911), GREEN und GREEN, *Soc.* 1191 (1912), *Z.* 46, 11 (1913), S. GRAMMEL, *Ch. Ztg.* 37, 104 (1913).

(Chinonide der Indamin-Derivate).



Unvergrünliche Anilinschwarzbase (nach GREEN).

Diese Formel ist vorläufig nur der vermutungsweise Ausdruck der Konstitution des technischen Anilinschwarz. Es ist dann weiter möglich, daß die endständige Gruppe ebenfalls chinoid wird, und dann kann durch Hydrolyse die Imidgruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt werden. Dies würde die Basizität verringern und dadurch die Unvergrünbarkeit erhöhen. In der ursprünglichen Ansicht WHISTAKTTERS war das unvergrünliche Schwarz ein Indaminschwarz mit endständiger O-Gruppe. Diese Auffassung erklärt nach den Untersuchungen des Verfassers nicht genügend das Unvergrünlichmachen. Zurzeit ist die GREENSche Formel sicher der beste Ausdruck für das Verhalten des in der Hitze erzeugten technischen Anilinschwarz, während die durch kalte Oxydation erzeugten Anilinschwarz wohl nach dem Indamintypus aufgebaut sind.

Welcher Stufe die auf der Faser erzeugten Schwarz entsprechen, ist mit Sicherheit nicht bekannt; aus dem sehr verschiedenen Verhalten der nach verschiedenen Methoden erzeugten Schwarz scheint aber hervorzugehen, daß die auf der Faser erzeugten Produkte selten einheitlich sind und wahrscheinlich Mischungen verschiedener Oxydations- bzw. Kondensationsstufen darstellen. Außerdem ist es möglich, daß zum Teil auch sauerstoffhaltige Produkte erzeugt werden, was aus der Hartnäckigkeit zu schließen ist, mit der die mit Hilfe von Metallsalzen erzeugten Schwarz Metalloxyde zurückhalten. Bei den mit Hilfe von Ferro- oder Ferricyaniden erzeugten Schwarz spielt das entstehende Berlinerblau ebenfalls eine gewisse Rolle; in anderen Fällen (Verfahren KÖNITZER) wird es sogar als Beize benutzt.

Man ist entschieden berechtigt, anzunehmen, daß die Anilinschwarz, die auf der Faser erzeugt werden, sehr verschiedenartiger Natur sein können; außer den Indaminschwarz (Emeraldin, Nigranilin und Pernigranilin) sowie den wenig vergrünlichen Azinschwarz, die wir zur bequemeren Übersicht unserer Entwicklung zugrunde gelegt haben, können alle möglichen Übergänge und Mischungen vorhanden sein. Man wird überhaupt zweckmäßiger von einer Anilinschwarzgruppe sprechen, die zahlreiche Glieder umfassen kann, wobei außerdem nicht ausgeschlossen ist, daß noch Körper aus anderen Farbstoffgruppen entstehen, wie es die Bildung von mauveinartigen Farbstoffen bei der Oxydation beweist. Immerhin dürfte die gegebene Erklärung ein genügendes Bild der Erscheinungen bei der Oxydation von Anilin ergeben.

Durch weitergehende Oxydation ergibt das durch kalte Oxydation erzeugte Anilinschwarz (Indaminschwarz) glatt Chinon, woraus auch die Konstitution desselben folgt; die technisch erzeugten Schwarz sind jedoch gegen Oxydationsmittel erheblich beständiger, obgleich sie auch bei starker Oxydation in braune Produkte übergeführt werden können. Reduktionsmittel führen die Anilinschwarz durch Wasserstoffaufnahme in wenig gefärbte Leukoprodukte über, welche dann leicht wieder zu Schwarz oxydiert werden können.

### Anwendung des Anilinschwarz.

Wie schon vorhin erwähnt wurde, gehört die Erzeugung des Anilinschwarz zu den allerwichtigsten Färbeprozessen. Das Anilinschwarz ist deshalb wertvoll, weil seine Erzeugung sehr einfach und verhältnismäßig billig ist; dann aber auch,

weil die erzeugte Färbung, was Schönheit und Haltbarkeit anbelangt, von keinem künstlichen oder natürlichen Schwarz übertriften wird. Seine Hauptverwendung ist auf Baumwolle, wo es trotz der Konkurrenz des älteren Blauholzscharw und der neueren Schwefelschwarz sowie des Alkalisierenden Schwarz, die spezielle Verwendungsgebiete gefunden haben, immer noch eine feste Rolle spielt und wohl kaum verdrängt werden wird. Es dient sowohl zum Färben von Garn wie von Gewebe; dann wird es im Kattundruck für schwarze Muster auf weißem Grunde (Hemdenmuster) und sehr viel mehr dem Reinschwarzen (weisse Muster auf schwarzem Grunde, sog. Transparenz) in gewöhnlichen Mengen zugefügt. Außer in der Baumwollfärberei und Baumwolldruckerei dient es in der Seiden- und insbesondere der Halbselidenfärberei (Fahrbstoffe, Schirmstoffe), dann auch für Halbwolle (Verfahren Kowitzky), dagegen hat es für die Wollfärberei bis jetzt nur geringe Bedeutung erlangt, da hier infolge der zahlreichen und billigen Säureschwarz, bzw. der schwarzen Chromenwiedlungsfärbstoffe ein eigentlicher Bedarf nicht vorliegt. Dagegen scheint es neuerdings Bedeutung für den Wolldruck (Barrenzwoll) zu erlangen. Anilinschwarz wird außerdem neben Blauholzscharw auch auf Fellen und Pelzen gefärbt.

Obgleich in der Literatur eine Anilinschwarzauffassung (Nitzsch) erwähnt ist, ist die Existenz einer solchen zweifelhaft; sie käme event. zur Färbung der Wolle nach Art der Säureschwarz in Betracht.

Die Erzeugung des Anilinschwarz kann im wesentlichen nach zwei Methoden erfolgen: entweder auf nassem Wege, sog. Farbeschwarz, von dem es verschiedene Ausführungsarten gibt, oder durch Oxydation bei höherer Temperatur (Oxydationsschwarz). Je nachdem die Oxydation durch Verhängen in warmer Luft oder durch kurzes Dämpfen vorgenommen wird, kann man entweder Hängschwarz oder Dampfschwarz unterscheiden. Ersteres dient hauptsächlich für Garn (Diamantschwarz), letzteres besonders für Gewebe in den Kattundruckereien. Ausführlichere Vorschriften werden weiter unten gegeben werden.

Die Vorteile der Einbadschwarz sind die, daß die Farberzeugung ohne besondere Einrichtungen direkt im Farbeade vorgenommen werden kann; die Faser wird kaum angegriffen, dagegen ist das Schwarz weniger schön und zeigt, weil die Farbstoffzerzeugung in einem Bade erfolgte, den Uebelstand des Abziehens oder Abtrüffens, der um so erlieblicher ist, je konzentrierter die zur Farberzeugung dienenden Bäder sind. Das Einbadschwarz kommt nur für Garn in Frage.

Am schönsten ist das Oxydationsschwarz, das sowohl auf Garn wie auf Gewebe angefertigt wird, u. zw. indem die Faser mit den zur Erzeugung von Schwarz nötigen Materialien getränkt wird. Hieran wird getrocknet und die Entwicklung der Farbe bei höherer Temperatur (Hängen oder Dämpfen) vorgenommen. Das so erzeugte Schwarz reibt nicht ab, dagegen ist es kaum möglich, die Oxydation ohne Schwächung der Faser durchzuführen. Letztere stellt es sich im allgemeinen auch teurer als das Einbadschwarz.

Für die Druckerei kommt nur das Oxydationsschwarz in Frage.

Zur übersichtlichen Besprechung wird es sich empfehlen, zunächst die Färbverfahren von Anilinschwarz auf Garn und Gewebe, dann zusammenhängend die Druckverfahren durchzunehmen.

Zunächst sei kurz die Verwendung des Anilinschwarz in Substanz erwähnt.

Anilinschwarzlack. Unter diesem Namen wird das Anilinschwarz in Substanz unter Pastenform hergestellt und im Kattundruck als Alkalisfarbe gebraucht. Durch Dämpfen wird das Alkali kooagiert und dadurch der Lack auf der Faser

festgeklebt. Diese Fabrikation wird hauptsächlich für Futterstoffe benützt. Nach dem Dampfen geht die Ware direkt zur Appretur, ein Waschen findet also nicht statt. Gegenüber der üblichen Arbeitsweise, bei der das Anilin auf der Faser oxydiert wird und ein nachträgliches Waschen und Seifen notwendig ist, bedeutet diese Arbeitsweise eine erhebliche Vereinfachung. Der Aufdruck findet auf weißer Ware statt, oder es wird vorher in hellgrau u. s. w. grundiert; außer Schwarz werden dann auch einzelne bunte Farben, wie blau (Ultramarin), rot u. s. w. verwendet. Bei dem Reversible genannten Artikel wird die Linksseite zunächst mit Schwarzlack grundiert und die Rechtsseite, die mit einem direktziehenden Farbstoff grau (Methylengrau) gefärbt wird, mit Anilinschwarzlack bemustert.

Die Herstellung der Anilinschwarzlacke kann nach verschiedenen Vorschriften erfolgen; es handelt sich darum, ein möglichst fein verteiltes Produkt zu erhalten, das sich glatt druckt und dessen Gestehungspreis niedrig ist. Dafür werden verschiedene Mineralsalze zugegeben, die an der Lackbildung teilnehmen und die Gestehungskosten vermindern. Die Darstellungsmethode möge aus folgenden, der Praxis entstammenden Vorschriften ersehen werden.

I. 600 l Wasser, 12,5 kg Anilinöl, 6,25 kg Salzsäure 20° Bé, 17,5 kg Schwefelsäure 66° Bé, 21 kg Natriumbichromat werden auf 90° erhitzt, bis die Lackbildung vollendet ist; man läßt dann abkühlen, filtriert auf der Filterpresse, wäscht mit Wasser nach und stellt auf 100 kg ein.

II. 200 l Wasser, 4 kg Ferrosulfat, 1 kg Salpetersäure 36° Bé, 12,5 kg Anilinöl, 14 kg Salzsäure, 3,5 kg Natriumchlorat und 5 kg Natriumbichromat werden ca. 1/2 Stunde gekocht. Man läßt über Nacht stehen, verdünnt auf 400 l, oxydiert nach durch Zusatz von 8 kg Natriumbichromat in der Kälte, filtriert, wäscht aus und stellt auf 100 kg ein.

#### Anilinschwarzfärberei auf Garn.

A. Färbeschwarz. Versetzt man eine saure Anilinsalzlösung mit Bichromat, so entsteht ein Niederschlag von Anilinschwarz im Bade. Wird aber diese Operation in Gegenwart von Baumwollgarn vorgenommen, so bildet sich der Anilinschwarzlack auf der Faser und bleibt auf ihr haften, so daß bei genügender Konzentration durch Fällung ein Schwarz auf der Faser erzeugt wird.

Man kann nun entweder die Ausfärbung im kalten Bade vornehmen, wobei zur Schwarzbildung ziemlich konzentrierte Bäder nötig sind, oder aber die Ausfärbung bei höherer Temperatur bewirken, wobei in verdünnterem Bade gearbeitet wird. Das erstere Verfahren hat den Vorteil, daß die Kosten für Erhitzen des Bades erspart werden, dagegen tritt der Übelstand des Abreibens in viel höherem Maßstabe auf als bei dem warmen Verfahren. Dieser Nachteil erklärt sich durch die Bildungsweise des Schwarz, da die Fällung besonders in konzentriertem Bade mehr auf der Oberfläche der Faser erfolgt und die Farbe nicht genügend in das Innere eindringen kann. Es sind allerdings verschiedene Verfahren gefunden worden, um diesen Übelstand in weitgehendem Maße zu verhindern.

Zur Ausführung des kalten Verfahrens wird in Nordfrankreich, insbesondere Lille, Tourcoing, Roubaix u. s. w. das Verfahren von BOBEUF gebraucht.

Es wird folgendermaßen ausgeführt: man stellt zwei Lösungen her:

I.	II.
6 kg Anilin werden gelöst in	12 kg Natriumbichromat gelöst in
9 " Salzsäure	200 l Wasser
12 " Schwefelsäure und	
200 l Wasser	

Zum Färben werden je 2 l jeder Lösung in einer Steingutschale gemischt und sofort 1 kg Baumwollgarn eingeführt und gut umgezogen, damit gleichmäßige Färbung erfolge. Das Schwarz entwickelt sich in 1-2 Minuten, es ist stark bronzefarbig. In derselben Weise färbt man die ganze Partie weiter, dann werden die Stränge ausgewunden, um die überschüssige Flotte zu entfernen, und dann in einem geeigneten Dämpfapparat 20 Minuten bei 1/4 Atm. gedämpft; hierauf wird gespült und geseift. Durch diese Operationen verändert sich der Ton des Schwarz, das bronzefarbige Aussehen verschwindet und man erhält ein Kohlschwarz, das als praktisch unvergrünlich bezeichnet werden kann.

Andererseits wird das Kaltschwarz auch in verdünntem Bade erzeugt, wobei allerdings die Entwicklung längere Zeit beansprucht. Es werden z. B. berechnet 8–10% Anilin, 16–20% Salzsäure, 20% Schwefelsäure, 14–20% Diammonium und mitunter 10% Eisenvitriol vom Gewichte der zu färbenden Garne. In einer geeigneten Färbekufe mit geringem Flottenraum mischt man zuerst die Hälfte der Ingredienzien, geht mit der gut genetzten Ware ein, färbt 1–1½ Stunden; dann wird die zweite Hälfte zugegeben und weiter gefärbt, bis die gewünschte Tiefe erreicht ist. Selt das Schwarz unvollständig sein, so muß vor dem Spülen, wie oben, gedämpft werden oder mit saurer Dichromatlösung überoxydieren werden. Nachher wird gut gespült und mit Seife eventuell unter Sodazusatz kochend geseift.

Vielfach arbeitet man nach dem heißen Verfahren in verdünntem Bade. Für ein solches Einbadfärbeschwarz rechnet man 8–12%, im Mittel ca. 10% Anilinsalz vom Garngewicht, und es kann der Ansatz innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Die folgenden Angaben (Ratgeber, *M. L. B.* 114) sollen daher nur zur Zurechtfindung dienen

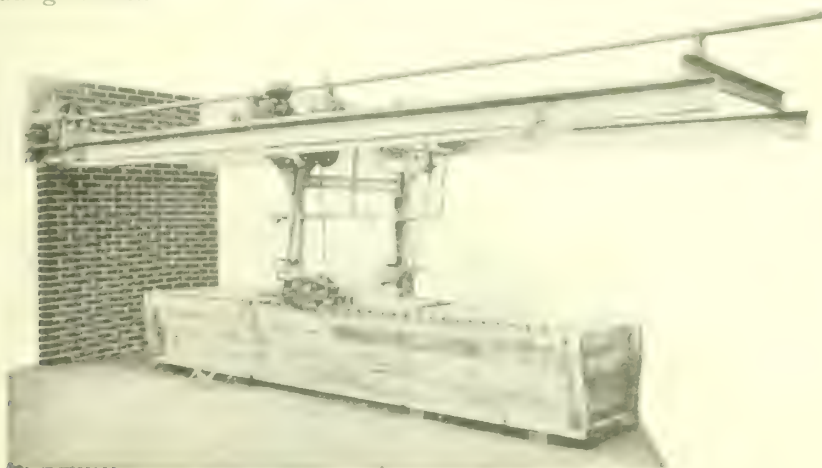


Abb. 153. Garnfärbemaschine für Schwarz.

STOFF- UND FÄRBE-TECHNIK UND FARBEN-LEHRE VON G. J. S.

Man beschickt das Färbebad mit:

4% Anilinsalz

14% Salzsäure 22°Bé

3,5% Schwefelsäure 66°Bé und fügt nach dem Erkalten eine Lösung von

13% Natriumbichromat zu.

(Alle Angaben beziehen sich auf % von Garngewicht)

Man geht kalt mit dem Garn ein, zieht ½ Stunde in der Kälte um und steigt dann innerhalb einer halben Stunde zum Kochen auf. Das Garn muß während des Färbens in dem schwarzen Gefäß sein, es wird sonst zu gelblich, so daß der Garne nicht festes Lack bekommen. Hierbei wird häufige gezielte gelegentliche Nachschüttung von 2% Natriumbichromat, um das Garn besser zu färbeln.

Die Ausführung der Färbeoperationen erfolgt bei kleineren Partien auf der gewöhnlichen Färbekufe, wobei das Umrühren durch Hand bewirkt wird. Bei großen Partien, die bei Schwarz oft in Betracht kommen, empfiehlt sich die Verwendung einer Färbemaschine, die in verschiedenen Konstruktionen existiert und infolge der unvermeidlichen Einfärbung vorteilhaft nur für diesen Zweck gebraucht wird.

Auch das Spülen und das Seifen werden bei großen Partien selbsttätig auf entsprechenden Garnwalzenmaschinen vorgenommen.

Der Zustand des Endproduktes ist, wie bereits schon erwähnt wurde, seine Reibunechtheit. Es hat nicht an Vorseifen zu leiden, um diesen Zustand abzuhelfen; allerdings wird meistens das Arbeitswasser dadurch verschlechtert.

Nach einer Beobachtung von JOURDAIN kann man die Ware zuerst mit direktziehenden Farbstoffen grundieren und überfärbt mit einem schwächeren Anilinschwarz. JOURDAIN selbst gebrauchte für diesen Zweck Congo- oder Benzopurpurin (welche durch Säuren bekanntlich tiefblau werden); *M. L. B.* empfehlen ihr Dianilinschwarz *CR*, das 2%ig aufgefärbt und dann mit halb- oder viertelstarker Anilinschwarzflotte, je nach der Tiefe der zu erzeugenden Schwarz, übersetzt wird. Es lassen sich auch andere schwarze, direktziehende Baumwollfarbstoffe verwenden, die allerdings der Nachbehandlung mit Kupfersulfat und Bichromat widerstehen müssen; weniger dürften die Diazotierschwarz in Betracht kommen. Man kann auch zunächst mit Schwefelschwarz grundieren. Das Grundierverfahren soll insbesondere beim Färben von losem Material gute Resultate ergeben, da reines Färbeschwarz, auf loser Baumwolle erzeugt, in der Spinnerei sehr schlecht läuft.

**B. Oxydationsschwarz.** Handelt es sich darum, ein reibechtes Schwarz zu erzeugen, wie ein solches für Strickgarn, Strumpfwaren u. s. w. nötig ist, so muß das Oxydationsverfahren eingeschlagen werden. Der leitende Gedanke ist der, auf das zu färbende Garn eine Anilinschwarz Mischung aufzubringen, die in der Kälte beständig ist, bei höherer Temperatur sich aber zu Dunkelgrün entwickelt, welches durch Chromieren zu Schwarz umgewandelt wird. Übelstände der Oxydationsschwarz, meist Diamantschwarz genannt, sind die unvermeidliche Schwächung der Faser, die der bei der Oxydation auftretenden Salzsäure zuzuschreiben ist. Sie läßt sich bedeutend verringern durch Verwendung von gut gelüfteten Oxydationshängen einerseits, andererseits durch passende Zusätze: Tonerdeacetat, Tonderdelactat (*D. R. P.* 96600), Alkohol (*MAROT* und *BONNER*) u. s. w., welche tatsächlich eine schützende Wirkung ausüben. Dieses Schwarz wird viel in der Chemnitzer Gegend (*LOUIS HERMSDORF* in Chemnitz, *GEBR. WOLF* in Krimmitschau), dann in Troyes (*CLÉMENT MAROT & Co.*) gefärbt; doch werden die Verfahren im allgemeinen streng geheim gehalten, da ein gutes Diamantschwarzverfahren einen hohen finanziellen Wert darstellt. Für die Technik des Verfahrens kann die folgende Vorschrift dienen (*NOELTING, LEHNE II. 151*).

Das zu färbende Rohgarn wird zunächst ausgekocht, dann gespült und getrocknet. Für 100 *kg* Garn bereitet man sich ein Stammbad, welches aus:

15 <i>kg</i>	Anilinsalz
0,7 "	Kupfervitriol
4,7 "	Natriumchlorat
0,5 "	Salmiaksalz
6,1 "	essigsäure Tonerde 10° <i>Bé</i>

für 125 *l* Bad zu 8° *Bé* besteht. Von der Stammbeiße werden etwa 10 *l* in eine Steingutschale gegeben und dann das Garn, Kilo für Kilo, imprägniert, wobei das absorbierte Bad durch Nachbessern von Stammbeiße ersetzt wird. Das Garn muß genetzt werden, dann am Pfahle leicht ausgewunden werden; hierauf wird zentrifugiert, um den Überschuß der Flüssigkeit zu entfernen, dann kommt das Garn in die Oxydationskammer.

Die Oxydationskammer muß passend eingerichtet und vor allem mit einer kräftigen Absaugevorrichtung versehen sein, um die gebildeten sauren Dämpfe, die eine Schwächung der Faser verursachen, möglichst rasch abzusaugen. Man rechnet für 100 *kg* Garn einen Fassungsraum von ca. 80 - 100 *cbm*; bei einer Höhe von 4,5 *m* also 4 *m* Breite und 5 *m* Länge. Die Garne werden entweder auf Stöcken aufgehängt, oder bei großen Lieferungen benutzt man entsprechende Oxydationshaspel.

Diese werden von den Maschinenfabriken in vertikaler oder horizontaler Ausführung geliefert; sie sind für die Bearbeitung großer Partien ganz unentbehrlich.

Die Temperatur der Kammer sei 30—35°; sie kann durch entsprechende Heizvorrichtungen reguliert werden. Den Verlauf der Oxydation verfolgt man durch an passender Stelle angebrachte Glasfenster, wo auch die Thermometer (trockenes und nasses Thermometer) angebracht sind.

Das mit dem Anilinklotz getränkte Garn ist schmutzig weiß; zunächst wird es getrocknet, was in ca. 4–6 Stunden erfolgt. Das hierbei hellgrün gewordene Ware oxydiert sich dann weiter im Verlauf von ca. acht Stunden oder mehr bei  $35^{\circ}$ – $30^{\circ}$  ( $35^{\circ}$  trockenes Thermometer,  $30^{\circ}$  feuchtes Thermometer), bis es schwarzgrün geworden ist. Durch Chromieren wird nun das Schwarz vollkommen entwickelt. Will man allerdings ein unvergängliches Schwarz erzeugen, so muß die Chromierung bei Gegenwart von Anilin vorgenommen werden (Überführung von Indanilinschwarz in Azinschwarz, bezw. Überfärbung mit Eukladischwarz); man behandelt dann das aus der Oxydationskammer kommende Garn für 50 kg in einem Bade, das mit:

1000 l Wasser  
3 kg Natriumbichromat  
0,25 kg Anilinsalz

angesetzt ist, bei ca.  $50^{\circ}$ , hierauf wird gespült und bei  $80^{\circ}$  mit Seife und Soda geseift.

Das erwähnte Oxydationsverfahren läßt sich nicht nur auf Garn anwenden, es ist auch für lose Baumwolle geeignet unter Verwendung eines von THEILIG und KLAUS in Krimmitschau konstruierten Oxydationsapparates, in welchem das Material durch eine mit Stäben versehene, rotierende Welle locker und offen gehalten wird. Weitere Apparate für denselben Zweck sind von WAGNER und HAMBURGER in Görlitz, dann auch von MONNET konstruiert worden.



Abb. 154 Oxydationshaspel für G.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGESCHÜFT, A. G. ZITTAU)

Dann kann das MAROT-BONNETsche Schwarz unter Alkoholzusatz ebenfalls

zum Färben von Copsen, Kreuzspulen und gewickeltem Material überhaupt benutzt werden; für diesen Zweck soll sich der von L'HUILLIER konstruierte Apparat besonders bewähren. Die Oxydation erfolgt hier durch Einleiten eines warmen Luftstromes mittels einer perforierten Nickelhülse im Innern des Rahmens, so daß die Oxydation von innen nach außen erfolgt.

#### Anilinschwarz auf Stückware.

Besonders wichtig ist auch die Erzeugung von glattem Anilinschwarz auf Stückware für Satin, Köper u. dgl. m., die ebenfalls größtenteils unter Verwendung von Oxydationsschwarz vor sich geht.

Die Zusammensetzung des Klotzbades entspricht der bereits bei der Garnfärberei gegebenen; folgende Vorschrift, die im Handel gebräuchlich wird, hat sich technisch vollkommen im Großbetrieb bewährt.

### Man klotzt die Stücke mit folgendem Anilinschwarzklotz:

I.  
In 145 l Wasser werden gelöst  
7,35 kg Natriumchlorat  
5,625 „ Kupfersulfat  
5,625 „ Chlorammon  
6,700 „ Eisennitratbeize 42° Br

II.  
In 110 l Wasser werden gelöst:  
25 l Anilin  
22 1/2 l Salzsäure 19° Bé  
4,25 kg Weinsäure

Vor dem Gebrauch werden Lösung I und II vermischt und dann auf 300 l eingestellt, wobei zu beachten ist, daß die Mischung sich nur kurze Zeit unverändert hält.

Das Klotzen erfolgt auf dem Foulard, das Trocknen auf der angeschlossenen Hotilue (Trockenkammer mit heißer Luft oder mit Dampfplatten). Die eben trocken herauskommenden Stücke müssen sofort in die Oxydationshänge gebracht werden, da sonst durch die Reaktionswärme bei der Oxydation die Stücke bis zur Selbstentzündung erhitzt werden. Die Oxydation erfolgt wie bei Garnware bei einer Temperatur von 35°–30° innerhalb 6–8 Stunden.

Bei großer Produktion werden auch hier kontinuierliche Oxydationsapparate verwendet, von denen besonders der von C. A. PREIBISCH in Reichenau bei Zittau (*D.R.P.* 32079) sich eingeführt hat.

Die aus dem Foulard kommende Ware wird im ersten Teile des Apparates zunächst getrocknet und im zweiten Teile unter den günstigsten Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen

(44–50°) oxydiert. Ventilatoren saugen die gebildeten sauren Gase möglichst rasch ab, wodurch der Angriff der Ware auf ein Minimum reduziert wird.

Die dunkelgrün aus der Oxydation kommenden Stücke werden nun durch Chromieren zu Schwarz entwickelt; dann wird auf der Waschmaschine gewaschen, geseift und event. mit Quercitron aufgesetzt, um den richtigen Ton zu erhalten.

Das so erzeugte Schwarz ist allerdings vergrünlich; soll es für Schirmstoffe u. dgl. m. unvergrünlich gemacht werden, so ist eine Nachbehandlung nötig; entweder

wird mit Dinitrosoresorcin nachgefärbt (welches sich auf dem vorhandenen Eisen fixiert) oder auf frischem Bade mit Oxydationsmitteln: Kaliumbichromat, Natriumchlorat, Kupfersalzen u. s. w. unter Zusatz geringer Mengen Anilinsalz kochend nachbehandelt. Die chromierten und getrockneten Stücke werden z. B. in einem Bade geklotzt, welches 10 g Anilinsalz, 10 g Kupferchlorid und 5 g Chlorat pro l enthält, dann zwei Minuten bei 100° gedämpft (vgl. SCHEURER, *Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1902, 132; F. WEBER, GROSHEINTZ, MURA, *Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1900, u. a. m.).

Dieses Verfahren zum Unvergrünlichmachen entspricht dem bei Garn bereits angeführten. Sehr gut, aber auch sehr teuer ist das Dämpfen mit Aluminiumchlorat unter Zusatz von Ferricyankalium.

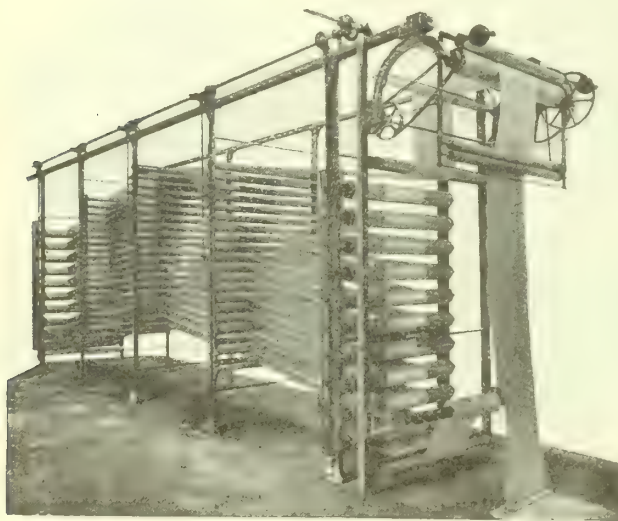


Abb. 155. Oxydationsapparat nach Preibisch.  
(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A. G.  
Zittau i. S.)

Dann kann man Glattschwarz erzeugen, auf dem Wege des Dämpfens mit Hilfe des in der Druckerei viel verwendeten Preussischschwarz (Blaufarbschwarz). Die halbgebleichten Stücke werden mit folgendem Bade geklärt:

Anilinsalz:	80–130 g	} pro 1 l Wasser
Anilinöl:	8–30 "	
Natriumsulfit:	10–40 "	
Ferricyanbitter:	15–25 "	

Die Konzentration richtet sich einerseits nach der Tiefe, die zu erreichenden Schwarz, andererseits aber auch nach der Warenqualität, je dünner die Ware, um so konzentrierter muß der Klotz sein. Die in der Motttür gedruckenen Stücke werden dann durch zwei Minuten langes Dämpfen im Maltas-Bade entwickelt, dann wird chromiert, gewaschen und ev. geölt. Das Verfahren ist rascher als das Oxydationsverfahren, der Angriff vielleicht weniger erheblich, die Vergrünbarkeit da es sich um bei höherer Temperatur entwickeltes Schwarz handelt, wesentlich geringer als bei dem auf dem Oxydationswege erzeugten Schwarz; dagegen sind die Kosten wohl höhere. Ganz unvergrünlich ist das Schwarz auch nicht, auch hierzu bedarf es einer nachträglichen Behandlung (vgl. o.).

Unvergrünliches Schwarz in einer Operation kann man erzeugen unter Verwendung von Anilinsalz unvergrünlich (Ormanol, das viel in Toluolin enthält, sich aber nicht dauernd eingeführt hat, dann auch unter Verwendung von Diphenylschwarzbase I (M. L. B.), d. i. p-Aminodiphenylamin, an Stelle von Anilin. Trotzdem das so erhaltene Schwarz vollkommen unvergrünlich in einer Operation, also ohne Nachbehandlung, erhalten werden kann und den Stoff fast kaum angreift, da die Oxydation bei Gegenwart von organischen Säuren vorgenommen werden kann, so hat es sich seines erheblichen Preises wegen doch nur in beschränktem Maße eingeführt und muß auf eine eingehende Schilderung der Schwarzfabrik hier verzielt werden. Die gesamten Verfahren übrigens sind durch die Publikationen von M. L. B. leicht zugänglich.

Bemerkenswert ist das neuerdings GREEN patentierte Verfahren (D. R. P. 204514 vgl. *Z. Farbenind.* 26, 243 [1909]), in welchem kein Oxydationsmittel zugegeben wird, aber die Oxydation durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kupferessenz erfolgt. Es muß in diesem Falle dem Anilinsalz etwas p-Phenylendiamin (oder p-Aminophenol) zugesetzt werden, welche unter diesen Bedingungen die Sauerstoffaufnahme ermöglichen. Das Schwarz wird in gewohnter Weise durch Hängen oder Dämpfen entwickelt. Auch andere Paradiamine können gebraucht werden (D. R. P. 206518). Das GREENsche Verfahren ist für Baumwolle und Seide bestimmt. Auch auf Haare läßt sich das Verfahren anwenden (D. P. u. F. 20382, *Z. Farbenind.* 1910, 308). Durch Wegfall des Oxydationsmittels wird das Schwarz billiger, manchen scheint es bis jetzt ausgedehntere praktische Anwendung nicht gefunden zu haben.

### Anilinschwarz im Kattundruck.

Die Verwendung von Anilinschwarz im Kattundruck ist eine außerordentlich wichtige; sie sei allerdings hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da sie ausführlicher im Zusammenhang mit den übrigen Druckverfahren erläutert werden soll (s. Druckerei).

Da die Druckerei nichts anderes ist als eine gefällige Färberei, so könnten im Prinzip dieselben Verfahren gebraucht werden; doch müssen dabei natürlich verdickte Farben zur Verwendung kommen, damit ein Auslaufen der Farbe verhindert wird und die Motte schön ausfällt.

## Anilinschwarz.

Aus verschiedenen Gründen haben sich aber vor allem die Oxydationsschwarz bewährt, die aus Anilinsalz, Chlorat und einem Sauerstoffüberträger bestehen. Von diesen haben sich insbesondere das unlösliche Schwefelkupfer, dann Vanadiumchlorid und Bleichromat dauernd eingeführt. Die Entwicklung der Schwarz erfolgt entweder in der Warmhänge oder in modern eingerichteten Fabriken durch kurzes Dämpfen im Schnelldämpfer (Mather-Platt). Für schwere Muster haben sich besonders die Prussiat-Dampfschwarz bewährt, deren Zusammensetzung vollkommen der für Glattschwarz gegebenen entspricht, bloß ist das Wasser durch Stärke-Traganthverdünnung zu ersetzen. Dieses Schwarz kann nur durch Dämpfen entwickelt werden. Nach der Oxydation wird meistens chromiert, dann ein Soda- und Seifenbad gegeben. Vielfach wird Anilinschwarz mit Beizen, insbesondere Tonerdeacetat, kombiniert, das unter gleichen Bedingungen fixiert wird; durch nachheriges Ausfärben in Alizarin erhält man schwarze und weiße Muster auf rotem Grunde. Dann läßt sich Anilinschwarz noch mit vielen anderen Farben verbinden.

Von der allergrößten Bedeutung ist der Prud'hommeartikel, der den früheren Trauerartikel auf Eisenbeize mit Blauholz fast vollkommen verdrängt hat. Wird nämlich das Gewebe durch den Prussiatanilinschwarzklotz gezogen und dann getrocknet, so kann man durch Aufdruck von alkalisch wirkenden Substanzen die Entwicklung des Schwarz beim Dämpfprozeß verhindern; man erhält dann weiße Muster auf schwarzem Grunde. Es lassen sich auch bunte Muster erzeugen, wodurch die Vielseitigkeit dieses klassischen Artikels noch vergrößert wird.

Seit 1891 bringen *M. L. B.* zur Schwarzerzeugung p-Aminodiphenylamin unter dem Namen Diphenylschwarzbase I, dann auch als Diphenylschwarzöl *DO*, mit Anilin gemischt, in den Handel. Bei richtiger Verwendung läßt sich ein vollständig unvergrünliches Schwarz ohne Faserschwächung erzielen, welches nur den Übelstand des höheren Gestehungspreises gegenüber Anilinschwarz aufweist.

### Anilinschwarz auf gemischten Fasern und auf tierischen Fasern.

Große Wichtigkeit besitzt die Anilinschwarzerzeugung auf Halbseide, wo sie insbesondere mit Prussiatanilinschwarz in der für Baumwolle angegebenen Weise erfolgen kann und für Futterstoffe und Schirmstoffe viel gebraucht wird. Für reine Seide dagegen wird fast immer das in der Seidenfärberei zu besprechende Blauholzschwarz verwendet.

Auf Halbwole hat sich das Färbeverfahren von FR. KÖNITZER (*Z. Farbenind.* 4, 314 [1905]) bewährt. Es besteht darin, die Gewebe in Berlinerblau mit einer sauren Ferricyankaliumlösung vorzubeizen und hierauf in einem geeigneten Anilinschwarzbad auszufärben.

Für die Ausführung des Prud'hommeartikels auf Halbwole ist das Verfahren von POKORNY (*Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1900, 112) zu empfehlen. Die gebleichten Stücke werden zunächst mit saurer Chlorkalklösung behandelt (chloriert), um die Wole aufnahmefähig zu machen, dann durch den Prussiatanilinschwarzklotz gezogen, mit Ätzeiß oder Ätzfarben bedruckt, feucht gedämpft und gewaschen. Für Gloriestoffe (Wole und Seide) sowie Halbwole findet auch das Diphenylschwarz einige Verwendung.

Daß das Anilinschwarz auf Wole nicht aufgeht, hatte schon LIGHTFOOT erkannt und der reduzierenden Wirkung der Wollfaser zugeschrieben. Um diese zu beheben, wurde sie daher chloriert, d. h. mit Chlorkalk und Säure behandelt, eine Operation, die sich seitdem in die Praxis der Wolldruckerei eingeführt hat.

Die Erzeugung von Anilinschwarz auf Wole hat viele Forscher beschäftigt; es hat aber diese Schwarzerzeugung auf dieser Faser bei weitem nicht die Bedeutung

wie für Baumwolle, da schwarze Wollfarbstoffe sowohl saure wie Chromsulfidfarbstoffe, in allen Echtheitsgraden und billige zur Verfügung stehen. Dann wird auch noch viel Blauholzschwarz auf Wolle gefärbt. Weiter nur Anilinschwarz auf Wolle den Übelstand, nicht reibecht zu sein, und es erscheint kaum möglich, diesen Übelstand vollkommen zu beheben. Man könnte Wolle auch nach dem Verfahren KÖNITZERS glattschwarz färben.

Mehr Interesse bietet die Anilinschwarzerzeugung im Wolldruck, wo sie die Ausführung weißer und bunter Ätzmuster auf schwarzem Grunde gestattet.

Hier sind vor allem zu erwähnen das Verfahren KALLAGHER (PAT. U. S. 1000771 71729) und das neue Verfahren von BATTEGAY-HEIL (PAT. U. S. 214895), welches durch den Zusatz von p-Phenylendiamin zur Druck-, bzw. Klotzfarbe (Kallaggerschwarz) ist.

Endlich sei erwähnt, daß Anilinschwarz sich auch auf Kunstseide in ähnlicher Weise wie auf Baumwolle färben läßt (für Einzelheiten s. H. KÖNIG, M. 54, 88, 1017 [1907]).

**Literatur:** KIELMEYER, Die Entwicklung des Anilinschwarzes (1901) — *Chemisches und technisches Anilinschwarz*, II. Aufl. (Springer) sowie die franz. Aufl. (1906) — *Wollfärberei, Technologie der Gespinnstfasern*, 1911 (Vieweg).


**Anilinviolett** (*Creschams*, *Meer*, *Jäger*), ältester künstlicher Anilinfarbstoff (z. B. C. H. —  $\text{CY}$ ) — *Handbuch der Farbstoffe*, 1880 von Pfeiffer, durch Oxydation von toluidinhaltigem Anilin entdeckt („Mauvein“). Basischer Azinfarbstoff, der nur noch zum Weißfärben von Seide im Seifenbade verwendet wird. Das entsprechende m-Phenyl-p-phenyltoluolfranzischchlorid wird unter dem Namen ROSOLAN (M. L. B.) fabriziert und hat gleiche Verwendung wie das m-Phenyl-p-phenyltoluolfranzischchlorid.

**Anionen.** Anion nennt man den Bestandteil eines Elektrolyten, welcher durch den Strom zum positiven Pol, zur Anode, geführt wird. Gemäß dem Satze der Elektrizitätslehre, daß sich entgegengesetzte elektrischen Ladungen anziehen, legt man dem Anion negative elektrische Ladung bei, u. zw. nimmt man an, daß ein einwertiges Anion eine Einheit negativer elektrischer Ladung besitzt, ein zweiwertiges Anion zwei Einheiten u. s. w. Man bezeichnet diese negativen Ladungseinheiten in der Schrift, indem man entweder über das betreffende Atomzeichen einen — Strich setzt oder (bequemer für den Druck) rechts oben einen kleinen Strich anlegt. z. B.  $\text{Cl}^-$  — mehrere Ladungen drückt man durch mehrere Strichlein aus, schreibt also  $\text{NO}_3^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$  u. s. w. Durch diese die Wertigkeit berücksichtigende Schreibweise wird dem FARADAYschen Gesetze Rechnung getragen, nach welchem zur Abscheidung eines Grammäquivalentes (gleichgültig von welchem Stoffe) immer dieselbe Anzahl von Ampèrestunden (rund 27 Amp.-St.) erforderlich sind.

Nach der Ionentheorie sind freie Ionen, Anionen wie Kationen, in jeder elektrolytisch leitenden Lösung vorhanden; bei Stromdurchgang werden die am negativen Pol zuwandernden Anionen entladen und wandern fort zum positiven Pol, neutralen Molekülen um, z. B. treten zwei entladene Chloratome zu einem Mol.  $\text{Cl}_2$  zusammen.

Die Art der Anionen, welche ein Elektrolyt anpflügt, ergibt sich gewöhnlich durch die Untersuchung der an der Anode entstehenden Produkte. Etwas anders ist die Anionen verwickelter aufgebaut, als man bei oberflächlicher Betrachtung annimmt, z. B. enthält eine Lösung von Cyansilber in Cyanalkali das Anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Derartige Anionen, in welchen ein Bestandteil relativ zu dem für sich gewöhnlich als Kation auftritt (im genannten Beispiele  $\text{Ag}$ ), nennt man komplexe Anionen.

Mehrwertige Elektrolyte können auch mehrere Arten von Anionen abspalten, z. B.  $H_2SO_4$  in erster Stufe  $HSO_4'$  und in zweiter Stufe  $SO_4''$ . K. Arndt.

**Anisaldehyd**, p-Methoxybenzaldehyd kommt in alten Anis- und Fenchel-  

 ölen vor, ist als Bestandteil des Cassiablütenöls und in der Tahiti-Vanille (WALBAUM, Wallach-Festschrift, 1909, 649) und in dem ätherischen Öl von *Pelea madagascariensis* Baill. (Geschäftsbericht von SCHIMMEL & CO., April 1911) nachgewiesen worden.

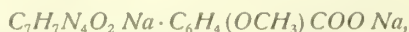
Darstellung durch Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure, oder mit Luft unter Bestrahlung mit ultra-violettem Licht (GENTHE & CO., D. R. P. 225708; Ch. Ztrbl. 1910, II, 1008.) oder mit Ozon (OTTO und VERLEY, D. R. P. 97620; Ch. Ztrbl. 1898, II, 693). GATTERMANN gewinnt Anisaldehyd durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Anisol mit Blausäure (D. R. P. 99568; Ch. Ztrbl. 1899, I, 461).

Eigenschaften: Farblose, intensiv nach Weißdorn riechende Flüssigkeit, die unter 4 mm Druck bei 91°, unter Atmosphärendruck bei 248° siedet,  $D^{15}$  1,126 bis 1,129,  $n_{D20} = 1,572$ ; leicht löslich in verdünntem Alkohol.

Bei der Oxydation entsteht Anissäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 203–204°, das Anis-anti-aldoxim bei 63°, das Anis-syn-aldoxim bei 132°. Der Anisaldehyd wird wegen seines angenehmen Geruchs vielfach in der Parfümerie angewandt (s. Riechstoffe). A. Hesse.

**Anisidin** s. Phenol.

**Anisotheobromin** (G. HELL & CO., Troppau), Theobrominnatrium-Natrium-anisat, nach SZTANKAY (Ph. P. 1907, S. 154) von der Formel



ist dem Theobrominnatrium-Natriumsalicylat nachgebildet und wird analog bereitet. Weißes, wenig hygroskopisches Pulver, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Angeblich frei von den Nebenwirkungen des oben erwähnten Salicylats auf das Herz, wurde Anisotheobromin an dessen Stelle empfohlen, konnte sich jedoch nicht einführen. Zernik.

**Annalin** (Pearl hardening) ist fein verteilter, durch künstliche Fällung erhaltener Gips, der in der Papierfabrikation (s. Papier) als Füllmaterial dient. F. Ullmann.

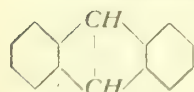
**Anogon** (CHEM. FABRIK TROMMSDORFF, Aachen), die Mercuroverbindung der Dijodparaphenolsulfosäure (die Mercuriverbindung ist als Sozjodolquecksilber bekannt), dargestellt nach D. R. P. 245534, ein feines, schwefelgelbes, mikrokristallinisches Pulver mit 48,5%  $Hg$  und 30,7%  $J$ , unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, wurde 1911 in 10% iger öliger Suspension zur Injektion bei Lues empfohlen, blieb aber ohne Bedeutung. Zernik.

**Anstrichfarben** s. Malerfarben.

**Anthion** s. Photographie unter Fixierpapier.

**Anthracen**, ein fester Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, der im Jahre 1832 von DUMAS und LAURENT in den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers entdeckt wurde (A. 5, 10 [1833]; A. ch. [2] 50, 187).

Die wichtigsten Arbeiten, welche Aufklärung über Natur, Eigenschaften und Konstitution dieses Körpers brachten, stammen von FRITZSCHE (A. 109, 249 [1857]), TH. ANDERSON (A. 122, 294 [1862]), LIMPRICHT (A. 139, 308 [1866]), BERTHELOT (A. 142, 254) und GRAIBL und LIEBERMANN (B. 1, 49 [1868]; A. Suppl. 7, 297 [1870]).



Von außerordentlicher Tragweite, wenn auch nicht so sehr in wissenschaftlicher, als vielmehr in wirtschaftlicher Beziehung, war die im Jahre 1801 von GRAY und LIEBERMANN gemachte Beobachtung, daß man Anthracen erhält, wenn man Alizarin, den damals nur aus der Krappwurzel hergestellten Farbstoff, der Reduktion mittels Zinkstaubs unterwirft (*B.* 1, 49 [1808]). Durch diese Entdeckung und die damit verknüpften anderen klassischen Untersuchungen der beiden Forscher wurde die Industrie des synthetischen Alizarins begründet, die das Anthracen zu einem der wichtigsten Produkte des Steinkohlenteers machte.

Anthracen wird lediglich aus Steinkohlenteer gewonnen und ist in anderen Teeren überhaupt nicht vorhanden.

Merkwürdigerweise ist das Anthracen, obgleich es in Deutschland jährlich in Tausenden von Tonnen gewonnen und verarbeitet wird, bisher nicht in reinen, oder nicht einmal in annähernd reiner Form in den Handel gebracht worden, wenn man von den wenigen Kilogrammen absieht, die für Versuche mit wissenschaftliche Arbeiten verwendet wurden. Vielmehr besteht das Anthracen des Handels in Qualitäten, die gewöhnlich nur einen Gehalt von 40, 45 oder 50%, im Maximum 80% Reinanthracen aufweisen. Dieses technische Anthracen wird in der Teerdestillationen aus dem Rohanthracen gewonnen, welches sich aus der Anthracenölfraction des Steinkohlenteers beim Erkalten abscheidet. Die Trennung vom Öl geschieht durch Abnutschen, Schleudern oder Filtrieren durch Filterpressen, bzw. durch Kombination dieser Verfahren. Das so gewonnene Rohanthracen enthält, je nachdem es besser oder schlechter vom Öle befreit ist, je nach der Natur der zur Destillation gekommenen Teere und je nach den Grenzen, innerhalb deren die Anthracenölfraction gewonnen wurde, 12–22% Reinanthracen. Die Begleiter des Anthracens im Rohprodukt sind Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Carbazol in beträchtlichen Mengen, Methylanthracen, Pyren, Chrysen, Biphenoxyd, Acridin, Paraffin u. a. m. in kleinen Quantitäten.

Da der Gehalt des so gewonnenen Rohproduktes zu niedrig ist, um den Ansprüchen der Farbenfabriken zu genügen, wird eine Aufreinigung vorgenommen, die entweder darin besteht, daß man durch hydraulische Kalt- und event. auch Hei ßpressen die Öle und leicht schmelzbaren Beimengungen nicht ausgiebiger entfernt, oder besser darin, daß die Begleikörper, die nicht nur leicht schmelzbar, sondern auch leichter löslich sind, zum Teil angewaschen werden. Als Waschmittel werden Solventnaphtha, das sind die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, oder Kreosotöle der Steinkohlenteerdealkalen benutzt. Die Operation des Waschens wird in durch Dampf heizbaren und durch Wasser kühlaben, mit Führwerk versehenen Kesseln vorgenommen, aus denen das Waschgut dann auf Nutschen etc. befördert wird. So entstehen die Handelswaren von 40 und 45% Reingehalt. Durch keines der besagten genannten Verfahren gelangt man jedoch praktisch zu einem Produkt, das mehr als 50% Anthracen besitzt.

Da eine Ware von 50% Reingehalt weder zur Sulfurierung noch zu der technisch viel bedeutsameren Oxydation zum Chinon rein genug ist, so wird zum Teil in den Teerproduktenfabriken, zum Teil in den Farbwerken eine weitere Reinigung und Anreicherung vorgenommen, die im wesentlichen auf eine Entfernung des Carbazols hinausläuft.

Dieser letztere Körper hat mit dem Anthracen nicht nur Siedepunkt auch annähernd den Schmelzpunkt gemein und unterscheidet sich auch in den Löslichkeitsverhältnissen im allgemeinen nur wenig. Demnach sind die geringen Lösemittel, die sich dem Anthracen und dem Carbazol gegenüber verhalten und

von denen man demzufolge bei der Reinigung des Anthracens Gebrauch macht. Es sind dies vorzüglich die Pyridinbasen, auch Chinolin und Anilin, und ferner die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon etc., in denen Carbazol leichter löslich ist als Anthracen.

Nach dem *D. R. P.* 42053 der AKTIENGESELLSCHAFT FÜR TEER- UND ERDÖL-INDUSTRIE verwendet man zur Reinigung des Anthracens Pyridinbasen. Über die technische Ausführung vgl. Alizarin.

Nach dem *D. R. P.* 78861 (*Bayer*) wird in einem mit Rührwerk und Dampfmantel versehenen, geschlossenen Kessel das Rohanthracen mit der knapp anderthalbfachen Menge Acetons, Acetonöls oder eines höheren Homologen des Acetons, wie Methyläthylketon, angerührt. Dann wird die Masse auf 60° erwärmt und während einer Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Hierauf wird erkalten gelassen, das Anthracen abfiltriert und mit der Hälfte der Menge des Lösungsmittels nachgewaschen. Das auf dem Filter gebliebene Anthracen wird in üblicher Weise gepreßt und getrocknet und enthält dann ca. 80% Reinprodukt.

Beide Verfahren haben Anwendung in großem Maßstabe gefunden.

Außerdem sind von Lösungsmitteln Ölsäure (*D. R. P.* 38417, REMY und ERHART), flüssige schweflige Säure (*D. R. P.* 68474, *Bayer*) und wasserfreies flüssiges Ammoniak (*D. R. P.* 113291, WELTON) vorgeschlagen worden.

Man kann aber noch auf einem zweiten, ganz andern Wege zu einem hochprozentigen Anthracen gelangen, indem man von der Eigenschaft des Carbazols, mit Kali unter gewissen Bedingungen eine Verbindung einzugehen (GRAEBE, A. 202, 22 [1880]), Gebrauch macht. Anthracen besitzt die Fähigkeit hierzu nicht. Dieses Verhalten des Carbazols ist bekannt, und die Destillation des Rohanthracens bzw. technischen Anthracens über Kali war eine seit langem ausgeübte Reinigungsmethode. Hierbei wird jedoch ein Teil des Anthracens wie auch des Carbazolkaliums zerstört und das Destillat durch die Zersetzungsprodukte wieder verunreinigt, so daß das Verfahren wenig empfehlenswert ist. Erst durch die im *D. R. P.* 111359 der AKTIENGESELLSCHAFT FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE gegebenen Verbesserungen wurde die Kalischmelze einigermaßen brauchbar gemacht.

Dieses Verfahren besteht in folgendem:

Das Rohanthracen wird geschmolzen und die Schmelze, welche eine Lösung des Anthracens in seinen Begleitern bildet, in großen, etwa 2000 kg fassenden, gut isolierten Kesseln langsam partiell erkalten gelassen. Hierbei krystallisieren zuerst die einen höheren Schmelzpunkt besitzenden Komponenten des Rohmaterials, das Anthracen und Carbazol, aus, während das leichter schmelzende Phenanthren mit dem Rest von Anthracen und Carbazol noch flüssig bleibt und von den Krystallen abgelassen wird, sobald die Abscheidungen etwa 50% betragen. Die Krystalle werden nunmehr in einer mit Rührwerk versehenen gußeisernen Blase mit der auf die vorhandene Carbazolmenge berechneten Menge 50%iger Kalilauge bei einer Temperatur, die 260° nicht wesentlich überschreiten darf, verschmolzen. Nachdem die Reaktion vollendet ist, wird das Rührwerk abgestellt. Die Schmelze trennt sich hiernach in zwei Schichten; die untere Schicht von dünnflüssigem, geschmolzenem Carbazolkalium zieht man zuerst durch den am Boden des Schmelzkessels angebrachten Hahn ab und hierauf, getrennt, das noch flüssige Anthracen, läßt letzteres bis auf eine wenig über seinem Schmelzpunkt liegende Temperatur abkühlen und dann in ein anderes Gefäß in etwa die gleiche Menge Benzol oder Solventnaphtha einfließen. Das Benzol hält das Phenanthren in Lösung, während das schwerlösliche Anthracen sich abscheidet und durch Abpressen oder Abschleudern gewonnen wird. Man erhält nach diesem auch im Großen ausgeübten Verfahren ein schwach braun gefärbtes Pulver von 80–90% Reingehalt.

Ein ähnliches Patent (*D. R. P.* 178764), laut dem das über Kali geschmolzene Anthracen im Vakuum abdestilliert und das Destillat in Basen aufgefangen werden soll, hat die *Agfa* genommen.

Die Kalischmelze hat jedoch immerhin den Nachteil, kostspielig und unbequem zu sein.



trocknet und gewogen. Hierauf wird das Anthrachinon durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme verascht (wobei die Schale nicht zum Glühen kommen darf) und die Schale mit den zurückbleibenden geringen Mengen Kohle und Asche zurückgewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des Anthrachinons, aus der man durch Multiplikation mit 0,856 die Menge des Anthracens erhält.

Seine fast ausschließliche Verwendung findet das Anthracen zur Fabrikation des Anthrachinons, welches zur Herstellung des künstlichen Alizarins in sehr beträchtlichen Mengen benötigt wird.

Bei der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon (s. d.) benutzt man im großen Bichromat und verdünnte Schwefelsäure, geht aber nicht von reinem Anthracen aus, sondern kann technische Anthracene von 80 und weniger Prozent verwenden, weil das Anthracen vom Oxydationsmittel leichter angegriffen wird als seine Begleiter. Immerhin ist es empfehlenswert, den Anthracengehalt möglichst hoch zu wählen; auch auf die Feinheit und auf die gute Verteilung ist besonderer Wert zu legen.

Gefürchtet ist ein zu großer Gehalt des Anthracens an Methylantracen, weil dieses die Nuance des Alizarins unvorteilhaft verändert. Für seine Bestimmung existiert noch keine genaue analytische Methode. Ein anderer unliebsamer Begleiter des Rohanthracens ist Paraffin. Letzteres findet sich in größerer Menge nur dann im Teere, wenn dieser aus Rohmaterialien stammt, welche einen größeren Zusatz von Cannel- oder anderen Paraffinkohlen erfahren haben. Betreffs seiner Bestimmung vgl. man HEUSLER und HERDE (*Z. angew. Ch.* 8, 253 [1895]) sowie KRÄMER und SPILKER (*Lunge-Berl* 3, 433).

Nach den Angaben von KÖHLER (LUNGE-KÖHLER, Industrie des Steinkohlenteers, 5. Aufl.) kann man annehmen, daß im Jahre 1880 von den deutschen Alizarinfabriken etwa 1400 t Reinanthracen verbraucht worden sind, von denen die deutschen Teerdestillationen nur 200 t lieferten, während der Rest von England importiert wurde. Jetzt dürfte der Verbrauch in Deutschland über 6000 t Reinanthracen sein, von denen über 5000 t in Deutschland selbst produziert werden; der Rest wird besonders von England, aber auch von Belgien und Frankreich importiert. Die deutsche Produktion ist also mit dem größeren Verbrauch an künstlichem Alizarin ganz gewaltig gestiegen und hat den Import aus England längst überflügelt.

Der Preis des Anthracens beträgt zur Zeit etwa 30  $\text{S}$ , pro 1 kg in 40% iger Ware; Ware unter 40% ist nicht mehr verkäuflich. Dieser Preis ist seit ca. 7 Jahren ziemlich konstant geblieben. Im Jahre 1890 zahlte man 3,50 Mk., in den Jahren 1893–1895 etwa 2,— Mk., 1899–1906 etwa 70  $\text{S}$ , und 1910 etwa 40  $\text{S}$  pro 1 kg rein.

In England unterschied man früher zwischen einer A-Qualität (paraffinarm) mit 40–45% und einer B-Qualität mit 25–30% Reingehalt und bemißt den Preis pro Unit (= 508 g) rein. Die B-Qualität wird aber auch in England schon seit Jahren nicht mehr gehandelt.

Jahr	Einfuhr an Anthracen in t	Wert in 1000 Mk	Jahr	Einfuhr an Anthracen in t	Wert in 1000 Mk
1892	5981	4718	1907	2418	257
1895	5913	5321	1910	1142	121
1898	8027	3211	1911	1886	196
1901	3293	823	1912	2328	242
1904	1230	172			

**Anthracenmonosulfosäure** kann man auf dem Umwege über die Anthrachinonsulfosäure erhalten oder, indem man nach dem *D. R. P.* 72220, *St.-Denis*, 100 T. 80% iges Anthracen in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel mit 200 T

Schwefelsäure von  $53^{\circ}$  *Bé.* auf  $120^{\circ}$  erhitzt und dann einige Minuten auf  $120^{\circ}$ – $135^{\circ}$  hält, bis das Anthracen verschwunden ist, oder gemäß dem *D. R. P.* 11111 derselben Gesellschaft durch 6stündiges Erhitzen von 100 T. 40% (gew.) Antimon mit 140 T. Natriumbisulfat auf  $140^{\circ}$ – $145^{\circ}$ .

Zwei isomere Disulfosäuren erhält man nach dem *D. R. P.* 11061 und 76260 *St.-Denis*, wenn man 100 T. 40%iges Anthracen und 400–500 T. Schwefelquebr von  $53^{\circ}$ – $58^{\circ}$  *Bé.* auf  $140^{\circ}$ – $145^{\circ}$  erhitzt.

Da man kein Nitroderivat des Anthracens kennt, so lassen sich auch alle zwei *Aminoanthracene* (Anthracine) nur auf dem Umwege über die zwei Isomere anthrachinone oder aus den Anthrolen ( $C_{14}H_9 \cdot OH$ ) formieren. Das  $\beta$ -Anthracen bildet gelbe Blättchen vom *Schmelzp.*  $238^{\circ}$  und wurde nach dem *D. R. P.* 11176 *Agfa*, zu Azofarbstoffen benutzt, hat aber keine technische Bedeutung erlangt.

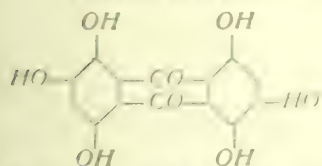
Von den Oxyderivaten des Anthracens hat das  $\alpha$ -*Anthrol* in neuerer Zeit technisches Interesse erlangt, da es zur Herstellung von indigoiden Kupferfarbstoffen, wie z. B. Alizarinindigo (s. d.), dient.

### Anthracenblau SWX. (BASF) entspricht Alizarinevanil WBX (Bayer)

Anthracenblau WB, WG, WGG (BASF) beizenziehende Alizarinfarbstoffe, dargestellt nach *D. R. P.* 6526, 67102, 76262, 87729, 89144 (BASF), 79768, 81944, 105567 (Bayer), 109613 (BASF) durch saurenweise Einwirkung von Ammoniumchlorid und schwach rauchender Schwefelsäure auf 1, 5-Dinitroanthrachinon in Gegenwart von Borsäure und einem Reduktionsmittel, z. B. Schwefel (*Friedländer* 3, 254, 255, 259; 4, 283, 288, 293; 5, 781). Die Borsäure begünstigt die Reaktion wahrscheinlich durch mittelbare Bildung von Borsäureestern. Vermutlich liegen primär und sekundärhydroxylierte Anthrachinone vor, die aber außerdem Stickstoff enthalten, dem sie ihren Grünstich verdanken im Gegensatz zu den freiständigen reinen Poly-Oxyanthrachinonen. Die Farbstoffe färben ein reines Blau auf Tonerde und ein grünlichgelbes Blau auf chromgebeizter Wolle. Sie sind billige Konkurrenten des Alizarinblaus, dem sie an Lichtechtheit überlegen sind, in Walk- und Säureechtheit aber nachstehen. Nach der Einbadchromiermethode gefärbt, sind sie walkecht, erhalten aber einen Stich ins Graue.

Anthracenblau WG neu (BASF) entsteht aus Anthracenblau WG durch Erhitzen mit 5 T. Ätznatron und 1 T. 20%igem Antimonik im Autoklav während 7 Stunden auf  $150^{\circ}$  nach *D. R. P.* 110750 (1899). Die blauschwarze 10%ige Paste ist in Wasser unlöslich, in Natronlauge reinblau löslich und gibt auf chromgebeizter Wolle ein Grünblau von großer Walkechtheit.

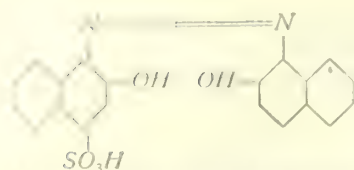
Anthracenblau WR (BASF) ist 1, 3, 4, 5, 7, 8-Hexahydroxyanthrachinon und entsteht nach *D. R. P.* 67102 (*Friedländer* 3, 254) durch Erhitzen des durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydrid nach *D. R. P.* 6526 auf 1, 5-Dinitroanthrachinon erhaltenen wasserlöslichen Farbstoffes mit konz. Schwefelsäure auf  $130^{\circ}$  Schwefelbraunes Pulver, in



Wasser unlöslich, liefert auf chromgebeizter Wolle ein kobaltiges Blau von ähnlichen Eigenschaften wie die blautichigen Marken.

*H. Knecht*

**Anthracenblauschwarz** BE. (*Cassella*), beizenziehender Anilinfarbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol. Dargestellt, indem nach *D. R. P.* 171024 (1904, *Geigy*) 12 kg 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure in 50 l Wasser mit 1 kg



Kupfervitriol (als Katalysator, der die Oxydation zur Chinonsulfosäure unterdrückt) und  $3\frac{1}{2}$  kg Natriumnitrit, jedes in konz. Lösung zugesetzt, diazotiert werden. (Friedländer 8, 640.) Oder man diazotiert nach D. R. P. 175593 (1904, Kalle) das Zinksalz der Säure, nach Neutralisation mit Natronlauge, mit Natriumnitrit. (Friedländer 8, 648.) Oder man diazotiert nach D. R. P. 156440 (1903, BASF) die 1-Naphthylamin-2,4-disulfosäure unter Austausch der 2-Sulfogruppe gegen Hydroxyl durch Natronlauge (Friedländer 8, 656). Die Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol nehmen Kalle nach D. R. P. 195228 (1904) (Friedländer 8, 1379) vor. Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich; mit Essigsäure und Glaubersalz angefärbt und mit Essig- oder Schwefelsäure ausgezogen, gibt er ein Rotbraun auf Wolle, das beim Nachchromieren in ein Schwarz von vorzüglicher Licht-, Walk-, Säure-, Schwefel- und Dekaturechtheit übergeht. Besonders zur Herstellung echter Grau auf loser Wolle und Kammzug. Die ältere Marke C und die neuere BG haben ähnlichen Charakter.

Ristenpart.

**Anthracenbraun** (verschiedene Marken) (BASF) entspricht Alizarinbraun (M. L. B.).

Ristenpart.

**Anthracenchromat**-Farbstoffe (Cassella) sind beizenziehende Azofarbstoffe, die auf Wolle nach dem Chromatverfahren licht-, walk- und pottingechte Färbungen liefern. Von den verschiedenen Marken seien erwähnt, Anthracenchromat-blau XR; -braun WS, WG, WR; -grau G; -grün B, das besonders säure- und schwefelecht ist.

Ristenpart.

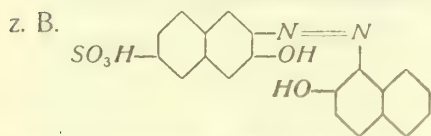
**Anthracenchromfarbstoffe** (Cassella) sind gleichfalls beizenziehende Azofarbstoffe für Wolle.

**Anthracenchromblau** B, R, F, G, BB, FR, FD, BW, RRW. Die beiden letzten Marken eignen sich nur auf Chromsud, die anderen auch für Chromentwicklung. Licht-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturecht. Die ersten drei Marken lassen Baumwolleffekte weiß. Die Marken BST und RST [1910] sind besonders gut löslich. Sie geben den Salpetersäuretest für Indigo und verändern ihren Ton in künstlichem Licht nicht.

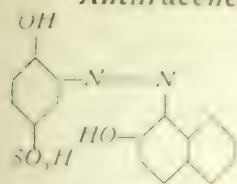
**Anthracenchrombraun** D, A, DW, DWN, SWN eignet sich sowohl für Chromsud und kann nachchromiert werden; licht-, säure- und walkecht. SWN läßt Baumwolleffekte weiß. Die Marke SWR, 1910, färbt röter, hat im übrigen gleichen Charakter.

**Anthracenchromrot** A, G, liefert, mit Chrom entwickelt, stumpfes Rot; sehr licht-, walk-, säure- und schwefelecht. Die Marke A läßt Baumwolleffekte weiß. Die Marke G, 1909, kann auch auf Chromsud, sowie mit Chromkali in einem Bade gefärbt werden.

**Anthracenchromschwarz** F, FE, 5B, P und andere Marken, aus Aminonaphtholsulfosäure R (2, 3, 6) und  $\beta$ -Naphthol oder Dioxynaphthalin oder alkylierten 1, 8-Aminonaphtholdisulfosäuren, dargestellt nach D. R. P. 109932 [1897] (Friedländer 5, 521), braun-



schwarze Pulver, in Wasser mit roter Farbe löslich, liefern, mit Bichromat entwickelt, ganz vorzüglich lichtechte Schwarz auf Wolle, die auch walk-, säure-, dekatur- und schwefelecht sind. Die P-Marken sind auch sehr pottingecht. Zum färben von Uniformtuchen zugelassen.

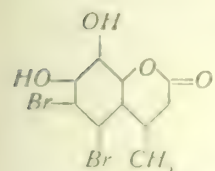


**Anthracenchromviolett D**, aus  $\alpha$ -Aminophenol  $\alpha$ -Sulfidure und 1-Naphthol dargestellt nach D. R. P. 78499 (Friedländer 4. 785), dunkelbraunes Pulver, in Wasser bordsauert, in Alkohol getrennt löslich, färbt auf Woll, mit Chrom ansempert, ein vorzügliches, lichtechtes, wolk-, säure-, schwefel- und dekaturechtes Violett und läßt Baumwolleffekte weiß.

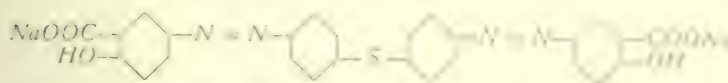
Rosenfarb.

**Anthracendunkelblau**, W, SW, (DAS) sind besonders Märken der Anthracenblauklasse von gleichen Farbe- und Echtheit eigenscharf.

Rosenfarb.



**Anthracengelb (Bayer)** ist Dioxy- $\beta$ -methylcumarindibromid und wird nach D. R. P. 52917 (Friedländer 2. 416) dargestellt durch Bromierung des aus Pyrogallol und Acetessigsäure hergestellten Dioxy- $\beta$ -methylcumarins. Weiße Paste, in Wasser schwer löslich, färbt Woll auf Chromseide (schlammig gelb), wird aber durch saures Preisel wegen trotz guter Licht- und Wollschärfe nur mehr in der Seidenfärberei und im Kammzugdruck verwendet.



anilin und 2 Mol. Salicylsäure (Schulz-Ekman 4. 201, 242, 243).

Braungeibe Paste oder Pulver, in Wasser schwer löslich, färbt auf Woll nach allen drei Chromierungsmethoden ein leicht-, wolk-, schwefelsäure- und pottungsrechtes rötliches Gelb. Auch im Kammzugdruck verwendet.

**Anthracengelb BN (Cassella)** entspricht Acidolchringelb D, die Marke GO (Cassella) entspricht Alizarinengelb GO (M. L. B.) und die Marke BN (Cassella) entspricht Alizarinengelb R (M. L. B.).

Ristenpar.

**Anthracenöl** ist die bei der Destillation des Steinkohlenteers (s. d.) zuletzt also etwa zwischen 280 und 400° übergehende, spezifisch schwerste Fraktion. Es hat ein spez. Gew. von ca. 1,1 und eine schmutzig grüngelbe Farbe, die durch Oxydation bald bräunlich wird. Dieses rohe Anthracenöl ist als solches jedoch nicht im Handel, da es nur bei Temperaturen über 60° flüssig ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber starke Abscheidungen, etwa 6–10%, von Rohanthracen zeigt.

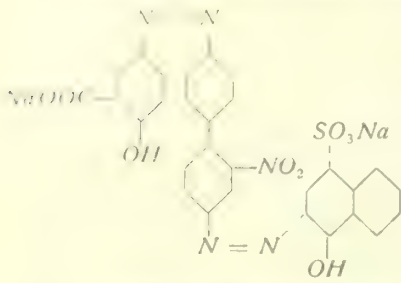
Es wird in den Trockdestillationen nach dem Abkühlen durch Abfiltrieren oder Abmischen von den festen Abscheidungen befreit und gelangt dann als sogenanntes filtrierte Anthracenöl in den Handel, meist aber nicht allein, sondern im Gemisch mit Steinkohlenteerkrumöl als Imprägnieröl oder als Anstrichöl, bevor nach entsprechender Aufbereitung als Naphthalinabsorptionsöl oder -waschöl, Roponöl, als welches es zum Auswaschen des Naphthalins aus dem Leichten dient. Es bildet schließlich das Rohmaterial zur Herstellung des Carbolins, Arvatins und ähnlicher Anstrichmittel und wird in geringen Mengen wohl auch als Schmiermittel verwendet. Für alle diese Oligattungen existieren bestimmte Qualitätsvorschriften. Das filtrierte Anthracenöl besitzt eine sehr große konservierende Kraft.

Über seine chemische Zusammensetzung ist man noch ziemlich im Unklaren. Es enthält bis 6% Phenole (sog. saure Öle), geringe Mengen Benzol, wie z. B. Acridin, und neben an sich flüssigen, jedenfalls zum Teil aus Hydraten des Phenanthrens, Anthracens etc. aus Methyl-naphthalinen u. s. w. bestehenden Kohlenwasserstoffen eine große Anzahl fester Körper, die sich gegenseitig in Lösung halten oder durch die flüssigen Bestandteile gelöst sind, u. z. Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Carbazol, Dajzenyl, Chrysan.

Rosenfarb.

**Anthracenorange G** (Cassella) [1912], Beizenfarbstoff für Wolle nach den drei Chromierungsmethoden, walk- und lichtecht und gut egalisierend. *Ristenpart.*

**Anthracenrot** (Bayer, Ciba) sekundärer saurer Disazofarbstoff aus Mono-o-nitro-

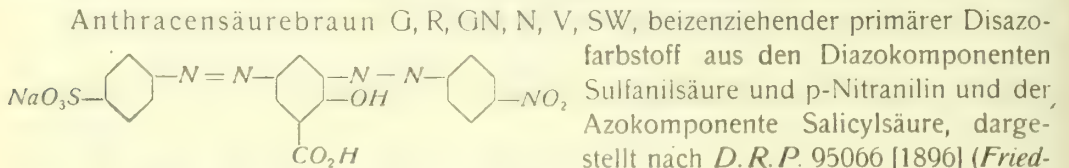


benzidin, dessen Tetrazoverbindung zunächst mit Salicylsäure, dann mit 1-Naphthol-4-sulfosäure gekuppelt wird. *D. R. P.* 72867 [1892] (Ciba), *Friedländer 3*, 643). Färbt auf Wolle ein lebhaftes bläuliches Rot, licht-, schwefel- und waschecht. Durch Nachchromieren mit Fluorchrom oder Bichromat oder auf Chromsud dunkler, aber walkechter. In dieser Ausführung zum Färben von Uniformtuchen zugelassen. *Ristenpart.*

**Anthracensäurefarbstoffe** (Cassella) sind beizenziehende Azofarbstoffe für Wolle.

**Anthracensäureblau** EB, ER, 1908 und ältere Marken, färbt auf Chromsud lebhafter als nach der Einbadmethode. Die Marken RR und GG nur auf Chromsud. Licht-, walk- und dekaturecht. Baumwolleneffekte bleiben weiß.

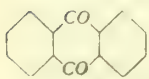
**Anthracensäurebraun** B, saurer Tetrakisazofarbstoff, dargestellt nach *D. R. P.* 92655, wonach 2 Mol. Aminosalicylsäure-azo-1-naphthylamin-6-sulfosäure mit tetrazotiertem Phenylendiamin gekuppelt werden (*Friedländer 4*, 791). Licht- und walk-echtes Braun auf Wolle auf Chromsud und nachchromiert.



Anthracensäurebraun G, R, GN, N, V, SW, beizenziehender primärer Disazofarbstoff aus den Diazokomponenten Sulfanilsäure und p-Nitranilin und der Azokomponente Salicylsäure, dargestellt nach *D. R. P.* 95066 [1896] (*Friedländer 5*, 518). Die Marke G hat die angegebene Zusammensetzung, bei den übrigen tritt an Stelle der Salicylsäure eine Aminosulfosäure des Naphthalins oder Benzols. Gelbliche bis rötliche Braun auf Wolle, mit Chrom entwickelt, licht-, walk-säure- und dekaturecht. Die Marken G, R, V eignen sich auch auf Chromsud.

**Anthracensäureschwarz** DSN, SAS, SR, ST, LW und andere Marken (Cassella [1891]), sind beizenziehende sekundäre Disazofarbstoffe aus Aminosalicylsäure und Clevesäure (1-Naphthol-5-monosulfosäure) (*Schultz-Heumann 4*, 1515). Licht-, walk-säure- und dekaturechte Schwarz auf Wolle, mit Chrom entwickelt. Die Marken DSN und DSF ziehen auch auf Chromsud. SR, ST, DSF und DSN färben weiße Baumwolleneffekte nicht an und eignen sich für Stückware. *Ristenpart.*

**Anthrachinon** wurde von LAURENT durch Behandeln von Anthracen mit



Salpetersäure im Jahre 1840 aufgefunden und Anthracenuse genannt.

ANDERSON untersuchte diese Substanz etwas eingehender und nannte sie Oxyanthracen. GRAEBE und LIEBERMANN führten hierfür den Namen

Anthrachinon ein und zeigten auch, daß solche zweckmäßig durch Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure gewonnen werden kann. Die jetzt angenommene Diketonformel wurde 1873 von FITTIG aufgestellt.

Über die technische Herstellung des Anthrachinons aus Anthracen s. Alizarin.

Hier sollen nur noch diejenigen Methoden kurz erwähnt werden, mit Hilfe deren man ebenfalls Anthracen oxydieren kann. So wird im *D. R. P.* 203848 Anthracendampf mit Luft über Kohlen geleitet. Im *D. R. P.* 215335 wird Anthracen mit Hilfe von Stickoxydverbindungen basischer Oxyde bei Temperaturen oberhalb

200° unter Zuführung von Luft oder Sauerstoff und schließlich im *D. R. P.* 234289 durch Stickoxyde oxydiert; jedoch geben alle diese Verfahren keine betragsmäßige Ausbeute und dürften, ebenso wie die *D. R. P.* 254710 und 259421, die zur Vermeidung der Bildung von Salpetersäure das Anthracen mit Zinkstaub oder Metallmischen und inerte feste Körper wie Bimstein etc. hinzufügen, nicht wirtschaftlich ausgeführt werden. Mehr Interesse verdient das in der Anmeldung 3140371 von K. H. MEYER in München beschriebene Verfahren, wonach das Anthracen mittels Ferrisalze in saurer Lösung oxydiert wird und die hierbei entstehenden Eisenverbindungen durch Einblasen von Luft, event. bei Gegenwart von Kupferverbindungen, wieder zu Ferrisalzen oxydiert werden. Die Oxydation wird also gewissermaßen durch Luft vorgenommen, und die Eisensalze dienen nur als Sauerstoffüberträger. Da die Umsetzung bei Gegenwart von heißer, verdünnter Schwefelsäure unter Druck vorgenommen werden muß, so dürfte die Frage der Apparatur einige Schwierigkeiten bereiten. Das Verfahren wird, soweit bekannt, bis jetzt nicht technisch ausgeführt; es war übrigens schon in dem *E. P.* 8431 [1887] beschriebener, weshalb offenbar die Anmeldung zurückgezogen wurde.

**Eigenschaften.** Das Anthrachinon bildet gelbe Krystalle, die bei 384,6° schmelzen; *K<sub>p</sub>* 382°. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es dient zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen (s. d.) und Ausgangsmaterialien für diese.

Bei der Reduktion mit Zinn und Essigsäure entsteht Anthranol (LIEBERMANN, *B.* 20 1854):



Zweckmäßiger jedoch kann man Anthranol nach den Angaben des *D. R. P.* 301542 (Bayer) durch Behandeln einer Lösung von 10 T. Anthrachinon in 150 T. konz. Schwefelsäure mit 2,5 T. Aluminiumpulver bei 30–40° herstellen. Durch Umlösen des mit Wasser ausgefällten Anthranols aus Eisessig erhält man glänzende, schwach gelbe, bei 163–170° schmelzende Nadeln. Das Anthranol hat bis jetzt keine technische Verwendung gefunden.

### Anthrachinonsulfosäuren.

Die Herstellung der Anthrachinonsulfosäuren geschieht meist durch Sulfierung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure, wobei meistens Gemische von Mono- und Disulfosäuren entstehen. Je nach den Mengenverhältnissen, der Temperatur und der Reaktionsdauer kann man entweder Mono- oder Disulfosäuren herstellen, u. zw. bilden sich hierbei hauptsächlich  $\beta$ -Sulfosäuren. Erfolgt der Eintritt von zwei Sulfogruppen, so vertiefen sich diese auf die beiden Phenylkerne des Anthrachinons.

Führt man dagegen, wie R. E. SCHMIDT, ILJINSKI und DRACHMANN unabhängig voneinander fanden, die Sulfierung des Anthrachinons bei Gegenwart von Gaseinküßler oder seinen Salzen aus, so werden fast ausschließlich  $\alpha$ -Sulfosäuren gebildet.

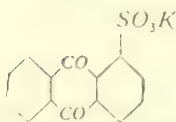
Die Herstellung der  $\alpha$ -Sulfosäuren kann auch derart erfolgen, daß man die entsprechenden  $\alpha$ -Nitroanthrachinone mit Sulfiten in wässriger Lösung unter Druck erhitzt. Auch durch Oxydation der entsprechenden Anthrachinon-Mercaptane lassen sich die Sulfosäuren erhalten, jedoch beansprucht diese Methode kein besonderes Interesse. Schließlich lassen sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäuren auch durch Oxydation der entsprechenden Anthracenosulfosäuren darstellen, wie nach den Angaben des *D. R. P.*

1906 von *Bayer* durch Sulfierung von Anthracen bei Gegenwart von Eisessig entstehen.

Die Sulfogruppen in den Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren sind besonders reaktionsfähig, jedoch kann man in manchen Fällen auch mit den  $\beta$ -Derivaten, durch Erhöhung der Temperatur und Arbeiten unter Druck die gleichen Umsetzungen vornehmen.

Die Anthrachinon-mono- und -disulfosäuren lassen sich außerordentlich glatt durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure in die entsprechenden Chloranthrachinone überführen, indem die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt wird (vgl. die Herstellung von 1-Chloranthrachinon). Da diese Umsetzung sehr gut verläuft und mit sehr geringen Substanzmengen ausführbar ist, so kann diese Reaktion zweckmäßig zur Charakterisierung der Anthrachinonsulfosäuren benutzt werden.

**Anthrachinon-1-sulfosäure.** Die Säure wird zweckmäßig nach den Angaben von ILJINSKI (*B. 36*, 4197 [1903]) oder von R. E. SCHMIDT (*B. 37*, 66 [1904]), hergestellt.



100 g Anthrachinon werden mit 1 g Merkurosulfat innig verrieben und mit 120 g rauchender Schwefelsäure von 20%  $\text{SO}_3$  unter Rühren 1 Stunde auf  $150^\circ$  erhitzt. Die dunkle Schmelze wird hierauf mit 1400 g Eis vermischt, einige Zeit aufgekocht und vom unangegriffenen Anthrachinon abfiltriert. Das gelbbraune Filtrat wird auf  $90^\circ$  erhitzt und mit 60 ccm einer gesättigten Kaliumchloridlösung versetzt, wobei sich das anthrachinon-1-sulfosaure Kalium in hellgelben Blättchen abscheidet. Diese werden nach dem Abkühlen auf  $60-70^\circ$  abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen.

Die gleiche Säure entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Anthrachinon-2-sulfosäure (DÜNSCHMANN, *B. 37*, 331 [1904]).

Das Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäurechlorid schmilzt bei  $218^\circ$  und wird durch Erhitzen unter Entwicklung von schwefeliger Säure in 1-Chloranthrachinon umgewandelt.

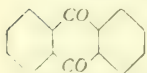
Durch Erhitzen mit Ammoniak oder aromatischen Aminen entstehen die entsprechenden Aminoanthrachinone (*Bayer, D. R. P.* 175024).

Beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck bildet sich 1-Oxyanthrachinon (ILJINSKI, *B. 36*, 4197 [1903]; R. E. SCHMIDT, *B. 37*, 69 [1904]; DÜNSCHMANN, *B. 37*, 333 [1904]). Die Hauptverwendung dürfte diese Säure wohl zur Herstellung von 1-Chloranthrachinon finden.

Bei weiterer Sulfierung ohne Quecksilber entsteht aus der Anthrachinon-1-sulfosäure Anthrachinon-1, 6-disulfosäure und Anthrachinon-1, 7-disulfosäure (WEDEKIND, *D. R. P.* 170329 und ILJINSKI, *B. 36*, 4198 [1903]).

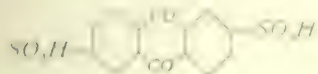
Bei der Nitrierung bildet sich ein Gemisch von 5-Nitroanthrachinon-1-sulfosäure und 8-Nitroanthrachinon-1-sulfosäure (R. E. SCHMIDT, *B. 37*, 71 [1904], und *Bayer, D. R. P.* 164293). Durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure entsteht das bei  $314^\circ$  schmelzende 1, 5-Nitrochloranthrachinon, resp. das bei  $263^\circ$  schmelzende 1, 8-Chlornitroanthrachinon.

**Anthrachinon-2-sulfosäure.** Diese Säure entsteht bei der Sulfierung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure. Bezüglich genauerer Angaben s. Alizarin. Das zugehörige Säurechlorid schmilzt bei  $197^\circ$ . Die Säure wird meist in Form ihres Natriumsalzes („Silbersalz“) abgeschieden. Dieses dient hauptsächlich zur Gewinnung von Alizarin und zur Herstellung von 2-Aminoanthrachinon. Das durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure erhaltene 2-Chloranthrachinon schmilzt bei  $210^\circ$ . Bei der Nitrierung dieser Säure bildet sich die 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure sowie die isomere 1-Nitroanthrachinon-7-sulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 145188, sowie R. E. SCHMIDT, *B. 37*, 69 [1904]).



Die Anthrachinon-1, 5-disulfosäure wird vorzugsweises durch energisches Sulfieren von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber hergestellt und nach den Angaben von R. E. Schmitt (H. 47, 68 (1904)) von der isomeren Anthrachinon-1, 8-disulfosäure getrennt. Beide Verbindungen können wohl hauptsächlich als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der entsprechenden Dichlor- und Dioxyderivate.

Anthrachinon-2, 6-disulfosäure bildet sich als Nebenprodukt bei der Herstellung von Anthrachinon-2-sulfosäure. Sie wird früher als  $\alpha$ -Anthrachinondisulfosäure bezeichnet.



Die erste von H. Schmitt (Ber. 34, 1041 (1901)) beschriebene Anthrachinon-2-sulfosäure wird durch Sulfieren von Anthrachinon mit 10% Anthrachinon-2-sulfosäure (H. 47, 68 (1904)) hergestellt, um die Mischsulfosäure des Anthrachinons zu gewinnen. Diese Sulfosäure wird mit konz. Natronlauge neutralisiert, wobei sie eine bläulich graue Farbe ausscheidet, während in der Lauge die Anthrachinon-2-sulfosäure gelöst bleibt.

Das durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure daraus hergestellte 2, 6-Dichloranthrachinon schmilzt bei 262°. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht 2, 6-Diaminoanthrachinon (Bayer, D. R. P. 135634). Bei der Kalkdruckschmelze entsteht Anthraflavinsäure (M. L. B., D. R. P. 106606). Die hauptsächlichste Verwendung findet jedoch die Säure zur Herstellung von Flavopurpurin, dem Alizarin-Gelbstich des Handels.

Anthrachinon-2, 7-disulfosäure bildet sich nach der bei der vorstehenden isomeren 2, 6-Verbindung angegebenen Methode u. zw. in umso größerer Menge, je niedriger die Sulfierungstemperatur ist. Zweckmäßiger verfährt man jedoch derart, daß man das durch Chlorieren von Anthracen entstehende Dichloranthracen oxydirt und die gebildete Dichloranthracendisulfosäure zu der Anthrachinondisulfosäure oxydirt. Diese Oxydation kann entweder durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Brauneisen erfolgen (J. of the Soc. of Arts 1879, 589). Man kann natürlich auch die durch Sulfierung von Anthracen entstehende Disulfosäure (St. Denis, D. R. P. 73961) zur Oxydation verwenden.

Die Säure führt den Namen  $\beta$ -Anthrachinondisulfosäure; ihre Salze sind in Wasser leichter löslich als die der isomeren  $\alpha$ -Verbindung und zerfallen durch größeres Krystallisationsvermögen aus. Beim Erhitzen mit Kalisilikat unter Druck entsteht die Isoanthraflavinsäure (M. L. B., D. R. P. 106605). Beim Erhitzen mit Natron und chloresurem Kalium bildet sich Anthrapurpurin.

Die Säure führt den Namen  $\beta$ -Anthrachinondisulfosäure; ihre Salze sind in Wasser leichter löslich als die der isomeren  $\alpha$ -Verbindung und zerfallen durch größeres Krystallisationsvermögen aus. Beim Erhitzen mit Kalisilikat unter Druck entsteht die Isoanthraflavinsäure (M. L. B., D. R. P. 106605). Beim Erhitzen mit Natron und chloresurem Kalium bildet sich Anthrapurpurin.

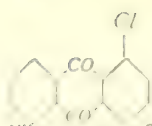
Die Säure führt den Namen  $\beta$ -Anthrachinondisulfosäure; ihre Salze sind in Wasser leichter löslich als die der isomeren  $\alpha$ -Verbindung und zerfallen durch größeres Krystallisationsvermögen aus. Beim Erhitzen mit Kalisilikat unter Druck entsteht die Isoanthraflavinsäure (M. L. B., D. R. P. 106605). Beim Erhitzen mit Natron und chloresurem Kalium bildet sich Anthrapurpurin.

**Literatur:** „Die Sulfosäuren des Anthrachinons und seiner Derivate“ von Dr. I. Goltz und Dr. H. Friesmann, Berlin 1900. Weidmannsche Buchhandlung Nr. 4, 104, 1900.

### Halogenanthrachinone.

Von den Halogenanthrachinonen haben hauptsächlich die Chlorerivate technisches Interesse, u. zw. wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Chlors, das insbesondere bei Gegenwart von Kupfersalzen außerordentlich aktiv ist. Das Chlor ist in den 1-Chlorderivaten bedeutend beweglicher als bei den isomeren 2-Halogenverbindungen. Das 1-Chloranthrachinon ist, in Bezug auf Reaktionsfähigkeit, der o-Chlorbenzoesäure oder dem o-Chlornitrobenzol an die Seite zu stellen.

1-Chloranthrachinon. Für die Herstellung dieser Verbindung kommt hauptsächlich die von A. Fischer (Bayer, D. R. P. 366193) aufgefundenen Methode in



Betracht (s. auch F. ULLMANN und P. OCHSNER, *A.* **381**, 2 [1911]; *B.* **46**, 2703 [1903]).

In einem mit Rückflußkühler und rasch laufendem Rührer versehenen Kolben werden 40 g anthrachinon- $\alpha$ -sulfo-saures Kalium, 170 cm rohe konz. Salzsäure, 1200 cm Wasser zum Sieden erhitzt und in die kochende Flüssigkeit eine Lösung von 40 g Natriumchlorat in 600 cm Wasser durch den Kühler langsam, innerhalb 3 Stunden, zutropfen gelassen. Hierbei scheidet sich sofort reines gelbes 1-Chloranthrachinon ab.

Die im *D. R. P.* 131538 von Bayer beschriebene Methode zur Herstellung von  $\alpha$ -Halogenanthrachinonen, die darin besteht, daß man  $\alpha$ -Diazanthrachinone mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure mit oder ohne Zusatz von Kupferoxydulsalzen behandelt, liefert keine guten Ausbeuten. Das 1-Chloranthrachinon bildet gelbe, in heißem Benzol und Eisessig leicht lösliche, bei 162° schmelzende Nadeln. Es dient zur Einführung der verschiedensten Gruppen in das Anthrachinonmolekül.

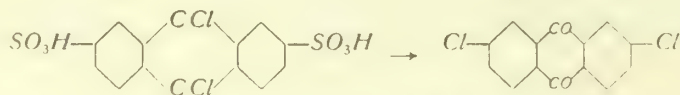
2-Chloranthrachinon. Die Herstellung kann ebenfalls nach dem *D. R. P.* 205195, genau nach der bei der isomeren 1-Verbindung angegebenen Methode, vorgenommen werden unter Verwendung von anthrachinon-2-sulfo-saurem Natrium (F. ULLMANN und E. KNECHT, *B.* **44**, 3128 [1911]).

Recht gute Resultate gibt auch das im inzwischen erloschenen *D. R. P.* 75288 der *M. L. B.* beschriebene Verfahren. Hiernach wird Phthalsäureanhydrid mit Chlorbenzol und Aluminiumchlorid zuerst zu Chlorbenzoylbenzoesäure kondensiert und diese dann durch Erwärmen mit Schwefelsäure in 2-Chloranthrachinon verwandelt (vgl. auch HELLER u. SCHÜLKE, *B.* **41**, 3627 [1908]).

Das  $\beta$ -Chloranthrachinon ist ganz schwach gelblich und schmilzt bei 210°. Es dient zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. So liefert es z. B. beim Erhitzen mit 1-Aminoanthrachinon, mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen, 1, 2-Dianthrachinonylimin (*D. R. P.* 174699 und 257811, sowie 184905).

Dihalogenanthrachinone. Das gelbe, bei 251° schmelzende 1, 5-Dichloranthrachinon sowie das isomere, bei 202° schmelzende 1, 8-Dichloranthrachinon werden am besten nach dem *D. R. P.* 205195 hergestellt.

Beim Erhitzen von 1, 5-Dichloranthrachinon mit p-Toluidin unter Zusatz von Salzsäure bindenden Mitteln entsteht das 1, 5-Ditoluidioanthrachinon, das durch Sulfierung das Anthrachinonviolett (s. d.) der BASF liefert. Auch zur Herstellung von Indanthrenviolett RN extra (BASF) wird 1, 5-Dichloranthrachinon benutzt. Die isomeren 2, 6- und 2, 7-Dichloranthrachinone werden aus den entsprechenden Anthrachinondisulfo-säuren und Chlor hergestellt. Die Darstellung des 2, 7-Dichloranthrachinons scheint Schwierigkeiten zu begegnen. Unter den gewöhnlichen Bedingungen reagiert die Anthrachinon-2, 7-disulfo-säure schlecht mit Natriumchlorat und Salzsäure.



Besser scheint sich diese Verbindung aus der 9, 10-Dichloranthracen-2, 7-disulfo-säure (*D. R. P.* 228876 BASF), Chlorat und Salzsäure herstellen zu lassen. Es findet hierbei sowohl ein Ersatz der Sulfogruppen durch Chlor als auch eine Oxydation zum Chinon statt.

Was dann schließlich die 1, 2-, 2, 3- und 1, 4-Dichloranthrachinone anbetrifft, so können sie aus den entsprechenden Dichlorphthalsäureanhydriden, Benzol und Aluminiumchlorid und durch Kondensation der so erhaltenen Benzoyldichlorbenzoesäuren mittels Schwefelsäure dargestellt werden (F. ULLMANN, *A.* **381**, 11 [1911]).

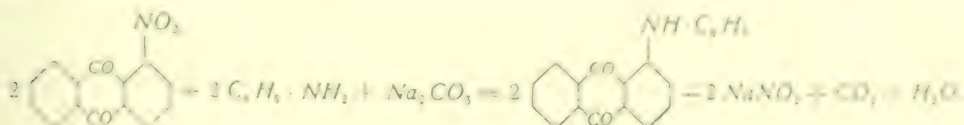
Auf dieselbe Weise gewinnt man das gelbe, bei 101° schmelzende 1, 2, 3, 4-Tetrachloranthrachinon (Kocher, *A. 228*, 114, 1897), indem die bei 1. und 2. Stellung stehenden Halogene sich durch besonders bewegliche Atome ersetzen lassen; alle diese Verbindungen noch keine technische Anwendung gefunden.

### Nitroanthrachinone.

**1-Nitroanthrachinon.** Von den beiden isomeren Nitroanthrachinonen hat nur das 1-Nitroanthrachinon technische Interesse. Es wird durch Nitrierung von Anthrachinon hergestellt. Hierfür enthalten in der Literatur zahlreiche Vorschriften, die aber fast durchweg kein reines Produkt liefern. Die Schwierigkeit besteht nämlich darin, daß bei Verwendung der theoretischen Menge von Salpetersäure Dinitroanthrachinon entsteht und daher ein gewisser Prozentsatz von Anthrachinon unumwandelt bleibt, der dann nur außerordentlich schwer von dem gebildeten Dinitroanthrachinon getrennt werden kann. Man verfährt daher zweckmäßig derart, daß man die Nitrierung mit einem geringen Überschuß an Salpetersäure vornimmt und das unumgewandelte lösliche Dinitroanthrachinon dann abtrennt. Hierbei gute Resultate gibt nachfolgende Methode, die im wesentlichen der von C. L. W. (C. 7, 107, 662 [1903]) beschriebene nachgebildet ist.

20,8 g Anthrachinon werden in 125 cm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst und die Lösung auf 50° erwärmt. Man läßt dann unter beständigem Rühren 7,6 cm konz. Salpetersäure (D. 1,4) zutropfen, daß die Temperatur annähernd auf 50° konstant bleibt. 1 Stunde nach dem Zusetzen läßt man abkühlen und gießt das Reaktionsprodukt auf Eis. Hierbei scheidet sich ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt, gepreßt und mit heißem Wasser gewaschen wird (Ausbeute 25 g, Schmelzp. 217°). Zur Gewinnung von annähernd reinem 1-Nitroanthrachinon wird der Rückstand mit Toluol ausgezogen, wobei 2 g Dinitroanthrachinon als graues Pulver zurückbleibt. Beim Einengen der Toluollösung scheidet sich dann 1-Nitroanthrachinon aus, das durch Kristallisation gereinigt wird.

Das 1-Nitroanthrachinon enthält eine bewegliche Nitrogruppe. Beim Erhitzen mit Anilin z. B. entsteht 1-Anilidoanthrachinon.



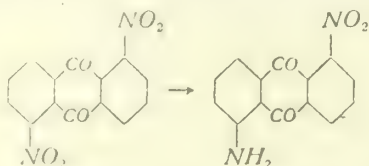
Durch Erhitzen mit Phenol und Ätznatron wird die Nitrogruppe durch den Phenoxyrest ersetzt (D. R. P. 158531, Bayer). Aber alle derartigen Umsetzungen dürften sich wohl besser mit dem bereits in reinem Zustand zugänglichen und bedeutend glatter reagierenden 1-Chloranthrachinon ausführen lassen. Die Hauptverwertung findet vielleicht das 1-Nitroanthrachinon bei der Herstellung von 1-Anilidoanthrachinon (s. d.). Hierfür wird zweckmäßig das neutral gewaschene, trocken mit Natriumacetat getrocknete 1-Nitroanthrachinon benutzt.

**Dinitroanthrachinone.** Bei der weiteren Nitrierung von 1-Nitroanthrachinon oder bei der energischen Nitrierung von Anthrachinon entsteht ein Gemisch verschiedener Dinitroanthrachinone, u. zw. als Hauptprodukt das 1, 5-Dinitroanthrachinon, ferner das 1, 8-Derivat und in untergeordneter Menge dann noch das 1, 6- und 1, 7-Dinitroanthrachinon. Aus diesem Gemisch ist die 1, 5-Verbindung am besten zu isolieren. Für die Darstellung kann man die Vorschrift von Röske (Z. 16, 366 [1883]) befolgen:

Man versetzt eine Lösung von 10 g Anthrachinon in Schwefelsäure mit Natriumnitrat (D. 1,48) und einige Tage stehen lassen. Dann mit Wasser verdünnen, abkühlen, mit Äther versetzen, abtrennen, das Ätherextrakt in Zinnchlorid mit einer blauen Färbung. Das Rückstand wird durch heftiges Umrühren mit Natriumacetat gelöst, gelbes Pulver, das bei 42° schmilzt.

In der bei der Reindarstellung des 1, 5-Dinitroanthrachinons abfallenden alkoholischen Mutterlauge befinden sich die isomeren Dinitroanthrachinone. Besonders leicht soll sich nach dem D. R. P. 72061 der BASF die 1, 8-Verbindung abtrennen lassen; jedoch ist eine Reindarstellung unter Beibehaltung der ebenfalls gemachten Angaben trotzdem mit Vorzügen verknüpft.

In den 1, 5- und 1, 8-Dinitroanthrachinonen sind die beiden Nitrogruppen beweglich und können durch Arylaminreste, Hydroxylgruppen etc. ersetzt werden. Interessant ist die im *D. R. P.* 147851 (*Bayer*) angegebene Methode der Herstellung von Nitroaminoanthrachinonen:



Diese bilden sich durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit Dimethylanilin unter Zusatz eines Katalysators. Das 1, 5-Nitroaminoanthrachinon schmilzt bei  $293^{\circ}$ , während die entsprechende 1, 8-Verbindung bei  $294^{\circ}$  gleichfalls unter Zersetzung schmilzt.

Die Dinitroanthrachinone dienen zur Herstellung der entsprechenden Diaminoanthrachinone, aber ihre wichtigste Verwendung beruht auf der Überführung in blaue Beizenfarbstoffe durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsesquioxid, die von der *BASF* unter dem Namen Anthracenblau (s. d.) in den Handel gebracht werden. Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt derart, daß man reines Dinitroanthrachinon oder das rohe Gemisch mit Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsesquioxid ev. unter Zusatz von Borsäure behandelt. Hierbei entsteht, wie GATTERMANN und R. SCHMIDT zuerst nachgewiesen haben, aus der Nitrogruppe zuerst die Hydroxylamingruppe, die dann in die Aminooxygruppe umgewandelt wird. Infolge der hydrolysierenden Wirkung der Schwefelsäure wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt und treten noch weitere Hydroxylgruppen in das Molekül ein (s. a. Anthrachinonfarbstoffe).

### Aminoanthrachinone.

Sowohl die Monoaminoanthrachinone als auch die Diaminoanthrachinone besitzen als Ausgangsmaterial ganz erhebliches Interesse.

1-Aminoanthrachinon. Das Produkt wird heute nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Erstens durch Reduktion des Nitroanthrachinons und zweitens durch Umsetzung der Anthrachinon-1-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck. Das nach dem letzteren Verfahren hergestellte Aminoanthrachinon ist bedeutend reiner, dürfte sich aber etwas teurer kalkulieren.

a) Aus 1-Nitroanthrachinon. Hierfür wird zweckmäßig pastenförmiges Nitroanthrachinon verwendet, wie es durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser erhalten wird. Als Reduktionsmittel dient Schwefelnatrium (*C. r.* 137, 662 [1903]).

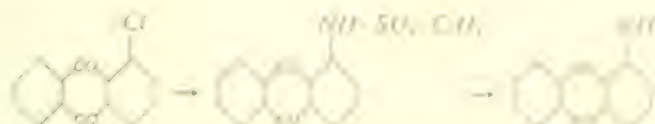
1 T. fein verteiltes, feuchtes Nitroanthrachinon wird mit 1,7–2 T. krystallisiertem Schwefelnatrium in einer Schale innig verrieben, wobei sich ein dunkel gefärbter zäher Teig von Anthrachinon-Hydroxylamin bildet. Man rügt nun 700 l siedendes Wasser allmählich unter Rühren hinzu, wobei die Masse beim Erhitzen alsbald rot wird unter Bildung von Aminoanthrachinon. Wenn eine gezogene Probe beim Verreiben mit heißer Schwefelnatriumlösung keine grünen Stellen mehr aufweist, was nach einer Kochdauer von 20 Minuten der Fall ist, so wird das Aminoanthrachinon abgesaugt und neutral gewaschen. Es schmilzt bei  $243^{\circ}$ .

b) Aus Anthrachinon-1-sulfosäure. Nach diesem, im *D. R. P.* 175024 (*Bayer*) beschriebenen Verfahren wird das anthrachinon-1-sulfosaure Kalium mit der 10fachen Menge 20%igen wässerigen Ammoniaks unter Druck auf  $180-190^{\circ}$  erhitzt, wobei außerordentlich reines 1-Aminoanthrachinon entsteht.

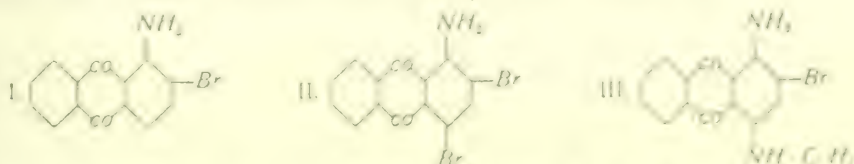
Mittels derselben Methode lassen sich auch Alkylamino- und Arylaminogruppen in das Anthrachinonmolekül einführen; jedoch wird man für die Herstellung letzterer zweckmäßig Chloranthrachinone benutzen.

Man kann des ferneren die 1,5- oder 1,8-Anthrachinondisulfosäure nach der gleichen Methode in Aminoderivate verwandeln (*D. R. P.* 181722 *Bayer*), wobei je nach der Temperatur und Menge Ammoniak entweder ein Sulfon- oder die beiden durch den Aminrest ersetzt werden.

Recht gut lassen sich 1-Aminoanthrachinon und seine Derivate auch herstellen, wenn man Chloranthrachinon mit p-Toluolsulfamid umsetzt und das entstehende Toluolsulfaminoanthrachinon durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser zu 1-Aminoanthrachinon verseift (*F. ULLMANN* und *O. FODOR*, *A.* 380 117 [1911]).

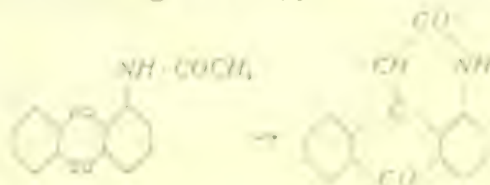


Bei der Bromierung des 1-Aminoanthrachinons bildet sich beim Arbeiten in essigsaurer Lösung gemäß den Angaben des *D. R. P.* 160105 (*Bayer*) das 2-Imino-1-aminoanthrachinon (I), während bei der energiereichen Bromierung das 2,4-Dibromo-1-aminoanthrachinon (II) entsteht. Für die Herstellung des letzteren verwendet man zweckmäßig Nitrobenzol als Lösungsmittel und führt die Bromierung bei ca. 120–130° mit einem geringen Überschuß von Brom durch. In diesem 2,4-Dibromoaminoanthrachinon ist das in 4-Stellung befindliche Brom außerordentlich beweglich. Durch Behandeln mit p-Toluidin bildet sich das Toluidinderivat (III), dessen Salzsäure unter dem Namen Alizarinreinblau (s. d.) im Handel ist.



Von den Derivaten des 1-Aminoanthrachinons hat das Acetaminoanthrachinon ein gewisses Interesse. Es wird zweckmäßig durch Behandeln von Aminoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als Katalysator (*D. R. P.* 21958, *BASF*) hergestellt. Es liefert bei der Chlorierung das 4-Chlor-1-acetaminoanthrachinon (*D. R. P.* 199755, *BASF*) und bei der Nitrierung das 4-Nitro-1-acetaminoanthrachinon (*D. R. P.* 125391).

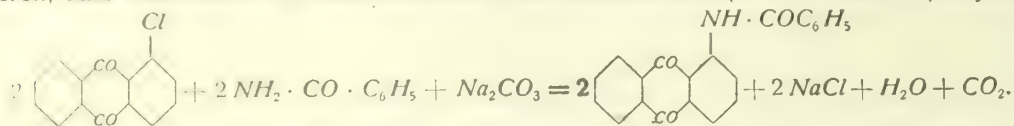
Das 1-Acetaminoanthrachinon wird durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat leicht in das sog. Anthrapyridon verwandelt.



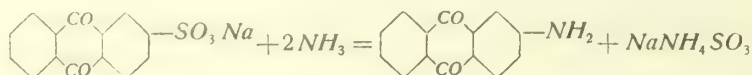
Das entsprechende 4-Brom-1-N-methylanthrapyridon entsteht beim Behandeln mit 2-Aminoanthrachinon das von *Bayer* in den Handel gebrachte Algotrol B. R. d.

In neuester Zeit hat auch das durch Benzoylierung von 1-Aminoanthrachinon entstehende 1-Benzoylaminoanthrachinon gewisses Interesse erlangt, da im *D. R. P.* 225332 von *Bayer* bekannt wurde, daß aus Verbindung des letzteren

laßt und Baumwolle in schönen gelben Tönen anfärbt. Sie kommt unter dem Namen Algolgelb WG in den Handel. Zur Herstellung kann man entweder 1-Aminoanthrachinon und Benzoylchlorid durch Erhitzen in Toluollösung kondensieren, oder man setzt 1-Chloranthrachinon mit Benzamid um (*D. R. P.* 216772, *Bayer*).



2-Aminoanthrachinon. Diese Verbindung wird nach dem von v. PERGER (*B.* 12, 1567 [1879]) aufgefundenen Verfahren durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium mit Ammoniak unter Druck hergestellt.



Hierbei bildet sich, wie aus der vorstehenden Gleichung ersichtlich ist, Sulfid, das bei der hohen Temperatur reduzierend auf die noch vorhandene Anthrachinon-sulfosäure einwirkt und sie in Produkte überführt, die sich nicht weiter in Aminoanthrachinon verwandeln lassen, sodaß die Ausbeute im besten Falle nur 60 % d. Th. beträgt. Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens ist im *D. R. P.* 256515 der *BASF* beschrieben. Hierbei wird die Umsetzung bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. regeneriertem Braunstein oder Arsensäure, vorgenommen wobei das Oxydationsmittel sofort die gebildeten Sulfite zu Sulfaten oxydiert, und dadurch die Bildung von Nebenprodukten verhindert.

Für die Herstellung werden z. B. 250 T. 2-anthrachinonsulfosaures Natrium, als 50 % ige Paste, mit 156 T. regeneriertem Braunstein und 130 T. Wasser angerührt, 580 T. 25 % iges Ammoniak hinzugefügt und unter Rühren 24 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Erkalten hat sich reines, bei 302° schmelzendes, orangefarbenes Aminoanthrachinon in fast quantitativer Ausbeute abgeschieden.

Dieses Verfahren liefert ferner gute Resultate bei der Gewinnung von 2, 6- und 2, 7-Diaminoanthrachinon und erhöht auch die Ausbeute bei der Verwendung der Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren. An Stelle von Ammoniak lassen sich natürlich substituierte Ammoniake verwenden.

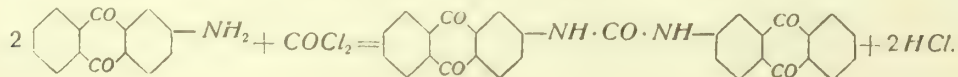
Nach dem *D. R. P.* 267212 (*M. L. B.*) läßt sich die Ausbeute an 2-Aminoanthrachinon auch erhöhen, wenn man die Umsetzung der Anthrachinon-2-sulfosäure mit Ammoniak bei Gegenwart von Bariumsalzen vornimmt, wodurch die entstehende schwefelige Säure in das schwer lösliche Bariumsulfid verwandelt wird, das nicht weiter auf das Anthrachinonmolekül einwirkt.

Die Hauptanwendung findet das 2-Aminoanthrachinon für die Herstellung von Indanthren und Flavanthren (s. d.). Durch Bromierung bildet sich das 1, 3-Di-



brom-2-aminoanthrachinon, dessen in 1-Stellung befindliches Bromatom außerordentlich beweglich ist. Zwei Moleküle lassen sich leicht miteinander kondensieren unter Bildung von Dibromindanthren (Algolblau CF, *Bayer* s. d.).

Ferner wird das 2-Aminoanthrachinon durch Behandeln mit Phosgen in das entsprechende Harnstoff-Derivat verwandelt, das von *M. L. B.* unter dem Namen Helindongelb 3GN in den Handel gebracht wird.



Bei der Nitrierung des 2-Aminoanthrachinons oder der entsprechenden Urethanverbindung entsteht ein Gemisch der entsprechenden 1-Nitro- und 3-Nitroverbindung, das sich leicht trennen läßt und das bei  $310-311^{\circ}$  schmelzende 1-Nitro-2-aminoanthrachinon und das isomere, bei  $308-317^{\circ}$  schmelzende 3-Nitro-2-aminoanthrachinon nach dem Verseifen liefert. Die Produkte besitzen, ebenso wie die durch Reduktion daraus gewonnenen Diaminoanthrachinone, bis jetzt keinerlei technisches Interesse.

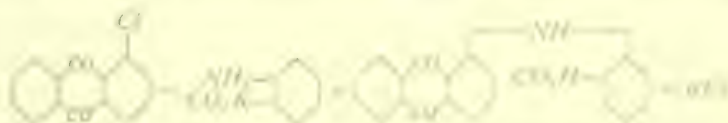
Bei der Sulfierung bildet sich die 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure, die Wollfärbung in Orangefärbungen anfarbt, aber als Farbstoff kein Interesse hat. Sie wird beim Behandeln mit der berechneten Menge Brom die 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure (M. L. B., D. R. P. 253053), die beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf höherer Temperatur auffallenderweise in 2-Amino-3-bromoanthrachinon umgewandelt wird, bei niedrigerer Temperatur aber in normaler Weise das 1-Brom-2-aminoanthrachinon (BASF, D. R. P. 265727 und D. R. P. 266563) gibt. Das bei  $311^{\circ}$  schmelzende 3-Brom-2-aminoanthrachinon bildet sich auch, wenn man 2-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol mit der berechneten Menge Brom (W. JUNGHANS, A. 399, 327 [1913]), oder nach dem D. R. P. 261270 der BASF 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon in schwefelsaurer Lösung erhitzt. Das isomere 1-Brom-2-aminoanthrachinon läßt sich nicht durch direkte Bromierung von Aminoanthrachinon oder Acetaminoanthrachinon herstellen. Dagegen wird nach dem D. R. P. 197750 der BASF 2-Acetaminoanthrachinon in essigsaurer Lösung aufkonzentriert, gibt in 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon verwandelt, und ebenso gibt die 1-Chlor-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure (M. L. B., D. R. P. 253053) beim Spalten mit Schwefelsäure lediglich 1-Chlor-2-aminoanthrachinon.

**Diaminoanthrachinone.** Die Bildung der 1,2- und 2,3-Diaminoanthrachinone ist bereits erwähnt worden. Das 1,4-Diaminoanthrachinon bildet violette Nadeln und schmilzt bei  $268^{\circ}$ . Es kann durch Reduktion aus 1,4-Dinitroanthrachinon (D. R. P. 125391 und 135561, sowie B. 39, 643 [1906]) oder aus 1,4-Dichloranthrachinon (A. 381 [1911]) hergestellt werden und liefert bei der Benzoylierung das Algorot 5 G (Bayer).

Das 1,5-Diaminoanthrachinon wird entweder durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindungen oder aus der 1,5-Anthrachinondisulfosäure und Ammoniak erhalten. Es bildet rote Nadeln, die bei  $319^{\circ}$  schmelzen. Durch Benzoylierung entsteht daraus der schöne gelbe, von Bayer unter dem Namen Algorot 15 B in den Handel gebrachte Kupferfarbstoff. Das entsprechende 1,8-Diaminoanthrachinon bildet violette, bei  $262^{\circ}$  schmelzende Blättchen.

### Arylaminonanthrachinone.

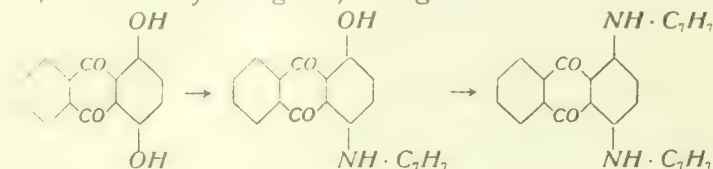
Diese Verbindungen entstehen durch Umeilung der  $\alpha$ -Nitroanthrachinone mit aromatischen Aminen. Heute werden sie wohl ausschließlich aus den  $\alpha$ -Halogenanthrachinonen dargestellt. Durch Einwirkung von 1-Chloranthrachinon auf Anthranil-



säure entsteht  $\alpha$ -B die Anilinoanthrachinon-carbonsäure, die als Anilinoanthrachinon für Indanthrenro(violet) GRN dann

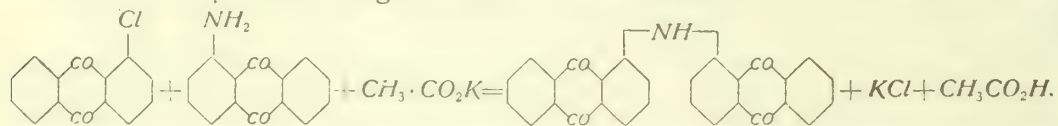
Besonders leicht reagieren die 1-ständigen Bromatome. So entsteht durch kurzes Erhitzen von 4-Brom-1-methylaminoanthrachinon mit p-Toluidin das entsprechende Toluidoderivat, das beim Sulfieren das Alizarinastrol (Bayer) liefert.

In einigen Fällen, besonders bei Chinizarin und seinen Derivaten, reagieren unter besonderen Versuchsbedingungen auch die OH-Gruppen mit den aromatischen Aminen unter Bildung der entsprechenden Mono- oder Diarylidverbindungen, die durch Sulfieren in wertvolle Farbstoffe (Alizarinirisol, Alizarincyaningrün) übergehen.

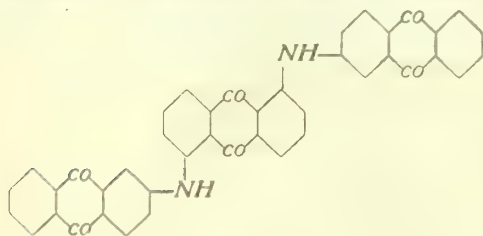


### Dianthrachinonylamine.

Diese Verbindungen werden zweckmäßig aus Chloranthrachinon und Aminoanthrachinon hergestellt. Die Umsetzung erfolgt gewöhnlich derart, daß man äquimolekulare Mengen von Chlor- und Aminoanthrachinon bei Gegenwart von Salzsäure bindenden Mitteln und unter Zusatz von Kupfersalzen als Katalysator in Nitrobenzol- oder Naphthalinlösung erhitzt. Am besten verläuft die Reaktion unter Ver-



wendung von 1-Derivaten; jedoch haben diese symmetrischen Produkte keinen Farbstoffcharakter und nur als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen Interesse. Sie dienen z. B. zur Herstellung von Algolbraun R, Algolgrau 2B und Algololiv R. Die asymmetrischen Verbindungen dagegen, die z. B. aus 1-Chloranthrachinon und 2-Aminoanthrachinon (D. R. P. 162824) oder aus 2-Chloranthrachinon und 1-Aminoanthrachinon (D. R. P. 174699) entstehen, besitzen Farbstoffcharakter. Algolorange R (Bayer). Das gleiche gilt für das nebenstehende Produkt, das Indanthren-



bordeaux B (BASF), das nach dem D. R. P. 184905 aus 2 Mol. 2-Chloranthrachinon und 1 Mol. 1, 5-Diaminoanthrachinon hergestellt wird. Alle diese Di- und Trianthrachinonimine sind außerordentlich hoch schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen.

### Oxyanthrachinone.

Für die technische Herstellung der verschiedenen Oxyanthrachinone kommen nachstehende Methoden hauptsächlich in Betracht.

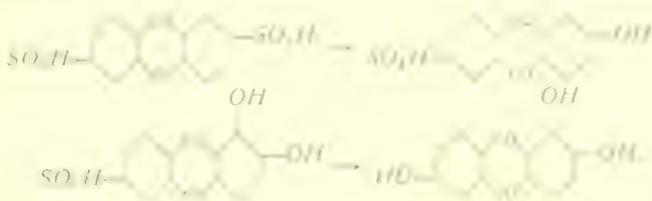
1. Aus Anthrachinonsulfosäuren. Der Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe wird durch Erhitzen mit Erdalkalien unter Druck bewirkt (M. L. B., D. R. P. 106505, B. 36, 4197 [1903] und 37, 69, 333 [1904]). Auf diese Weise kann z. B. aus Anthrachinon-2-sulfosäure das 2-Oxyanthrachinon erhalten werden.



### 1,5-Aminooxyanthrachinon

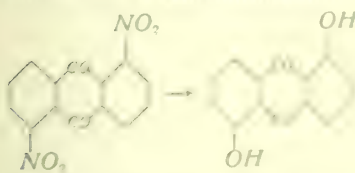
Bedeutend energischer als die Erdalkalien wirken die Ätzkalken auf die Anthrachinonsulfosäuren ein. Hierbei findet in einer Lösung, bei Verwertung von Anthrachinon-2-sulfosäure, die Bildung des Natriumsalzes von 2-Oxyanthrachinon statt, das aber bei der hohen Temperatur wasser in Anthracenoxynoxyd oxidiert wird. Der hierfür notwendige Sauerstoff wird der Anthrachinonsulfosäure entzogen, die in Anthracensulfosäure übergeht, daher muß man, um eine reduzierende Wirkung des Wasserstoffes zu verhindern, die theoretischen Mengen von Oxydationsmitteln z. B. Salpeter oder Kaliumchlorat, hinzufügen (vgl. Alizarin).

Diese Reaktion, die als eine Oxydationsschmelze (GRABE, *B.* 39, 795, 2507 [1906], s. u. Alkalischmelze) aufgefaßt werden kann, ist allgemeiner Anwendung fähig. Es bildet sich z. B. aus der Anthrachinon-2,6-disulfosäure bei der Oxydationsschmelze zuerst die 2-Oxyanthrachinon-6-sulfosäure, hierauf Alizarin-6-sulfosäure und schließlich daraus das Flavopurpurin:



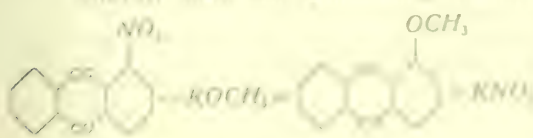
Ähnlich wie Erdalkalien wirkt auch methylalkoholisches Kalium. So entsteht z. B. der Methyläther des 2-Oxyanthrachinons beim Erhitzen von Anthrachinon-2-sulfosäure mit methylalkoholischem Kali (*B.* 37, 70 [1904], *Bayer*, *D. R. P.* 156742 und 166748).

2. Aus Nitroanthrachinonen. An Stelle der Anthrachinonsulfosäure können auch die  $\alpha$ -Nitroanthrachinone und ihre Abkömmlinge für die Gewinnung von Oxyanthrachinonen verwendet werden. So liefert z. B. nach dem *D. R. P.* 145238 (*Bayer*) das 1,5-Dinitroanthrachinon beim Erhitzen mit Pyridin unter Druck das Anthrarufin. An Stelle von Pyridin können auch die Hydroxyde alkalischer Erden benutzt werden (*D. R. P.* 158891, *Bayer*).



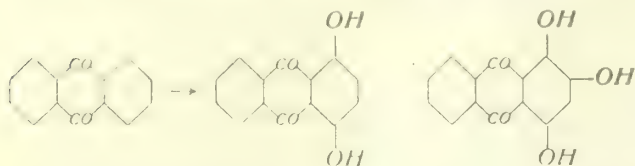
(*D. R. P.* 158891, *Bayer*).

Nimmt man zur Umwandlung methylalkoholisches Alkali, so werden, wie im *D. R. P.* 75054 und 77016 (*M. L. B.*) gezeigt wird, die entsprechenden Methoxyverbindungen gebildet. Aus Nitroanthrachinonen entsteht z. B. Methoxyanthrachinon.



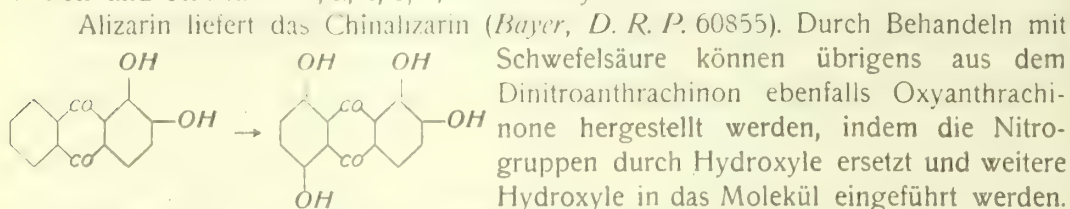
3. Durch Oxydations-Reaktionen. Diese Methode beruht auf der von R. BOURG (*D. R. P.* 36651 und 47253) im Jahre 1888 und von R. E. SCHMIDT (*D. R. P.* 60855) getriebenen Beobachtung, daß in Anthrachinon-Derivaten, z. B. in Anthrachinon selbst, durch Erhitzen mit konzentrierter rauchender Schwefelsäure Hydroxygruppen eingeführt werden können. Es wurden von analogen Anhydride der Sulfosäuren als dort in die freien Folgeanthrachinone übergehend, Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Reaktion besonders gut bei Zusatz von Doxiden und Verwendung von Quecksilber oder anderen Katalysatoren

verläuft. So kann z. B. aus Anthrachinon, konz. Schwefelsäure und Borsäure bei 260° Chinizarin gewonnen werden, das dann weiter in Purpurin übergeht.



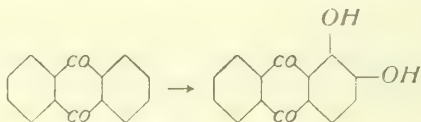
Verwendet man dagegen Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt, so bildet sich zuerst Anthrarufin, dann 1,5,8-Trioxo-, hierauf 1, 2, 5, 8-Tetraoxy-anthra-

chinon und schließlich 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexa-oxyanthrachinon.



So wird z. B. das Anthracenblau WR (s. d.) aus dem 1, 5-Dinitroanthrachinon hergestellt.

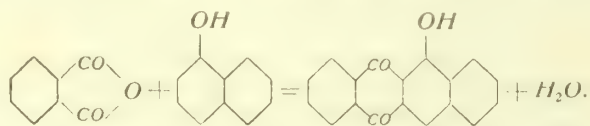
Das Verfahren, Hydroxylgruppen in Anthrachinon einzuführen, wurde in neuester Zeit noch verallgemeinert, indem es auch gelang, durch Behandeln von Anthrachinon mit konz. wässerigen Alkalien, unter Zusatz von Oxydationsmitteln, Alizarin herzustellen (*D. R. P.* 186526). In den *D. R. P.* 241806 und 249368 beschreibt *Bayer* auch die Herstellung sämtlicher bei der technischen Alizarinschmelze entstehenden Produkte durch Behandeln von Anthrachinon mit Alkalien bei Gegenwart von Sulfiten.



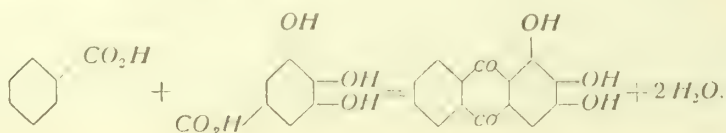
4. Aus Aminoanthrachinon. Für den Fall, daß die entsprechenden Aminoanthrachinone leicht zugänglich sind, können sie mittels der Diazoreaktion in die entsprechenden Oxyanthrachinone verwandelt werden. So entsteht z. B. 1-Oxyanthrachinon aus 1-Aminoanthrachinon.

5. Durch Kondensationsreaktionen. Die FRIEDEL-CRAFTSSche Synthese, unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid und Phenoläthern, resp. alkylierten Aminen (*D. R. P.* 112913), findet keine technische Verwendung. Gute Resultate liefert die Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon bei Verwendung von Schwefelsäure, unter gleichzeitigem Zusatz von Borsäure. Nach dieser Methode wird z. B. Chinizarin hergestellt.

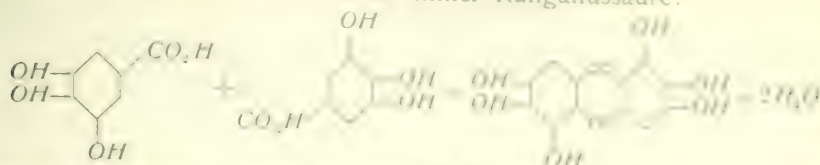
Verwendet man  $\alpha$ -Naphthol, so bildet sich das Oxynaphthacenchinon (*D. R. P.* 134985), das aber keine technische Verwendung gefunden hat:



Von einiger Wichtigkeit ist die Herstellung von Anthragallol durch Kondensation von Benzoesäure mit Gallussäure:



Als Nebenprodukt entsteht hierbei immer Rufigallussäure:



Nachstehend soll eine Übersicht über die wichtigsten Oxyanthrachinone sowie ihre technische Herstellung gegeben werden.

1-Oxyanthrachinon, Erythroxanthrachinon, kommt nach dem *D. R. P.*

OH 97688 (*M. L. B.*) durch Behandeln von 1-Aminoanthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und darauffolgendem Erhitzen. Es bildet orange Nadeln, die bei  $190^\circ$  schmelzen und keinen Farbstoffcharakter besitzen.

Zweckmäßig wird es aus Anthrachinon-1-sulfonsäure durch Erhitzen mit Kalkmilch hergestellt, man kann auch verdünnte Alkalien (*D. R. P.* 172642) oder Alkalicarbonat (*D. R. P.* 197649) verwenden.

2-Oxyanthrachinon, m-Oxyanthrachinon. Diese Verbindung wird am besten nach dem *D. R. P.* 100505 (*M. L. B.*) durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfonsäuren Salzen mit Erkaltsalzen unter Druck gewonnen. Sie bildet gelbe Blättchen, die bei  $302^\circ$  schmelzen.

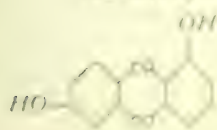
1,2-Dioxyanthrachinon, s. Alizarin.

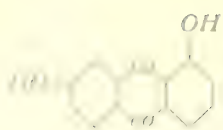
1,3-Dioxyanthrachinon, Purpuroxanthin, Xanthopurpurin. Diese Verbindung, die kein technisches Interesse hat, wird durch Reduktion von Purpurin gewonnen (*D. R. P.* 212697).

1,4-Dioxyanthrachinon, Chinizarin. Neben den zahlreichen in den *D. R. P.* OH S1245, S1900, S6630, S25579, S3129, S62035, S62792 und S48792 beschriebenen Verfahren dürfte zur Herstellung von Chinizarin besonders die Methode des *D. R. P.* 255031 in Betracht kommen. Hiernach wird Phthalsäureanhydrid mit p-Chlorphenol bei Gegenwart von Borsaure und Schwefelsäure kondensiert. Es bildet gelbbraune Blättchen oder rote Nadeln, die bei  $172^\circ$  schmelzen und sich in Alkalien mit blauer Farbe lösen. Das Chinizarin dient als Ausgangsmaterial für eine größere Anzahl von Farbstoffen, von denen insbesondere das Alizarincyaningrün und das Alizariniriso (s. d.) Erwähnung finden sollen.

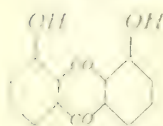
1,5-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin. Dieses Produkt wird durch die Umsetzung der 1,5-Anthrachinondisulfonsäure mit Kalkmilch (*D. R. P.* 170108) oder Alkalicarbonaten (*D. R. P.* 197649) gewonnen. Man erhält es ebenfalls aus dem 1,5-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit Kalkmilch (*D. R. P.* 158891) oder mit Pyridin (*D. R. P.* 145238). Des ferneren sind in den *D. R. P.* 97674, 97685 und 101720 Darstellungsmethoden angegeben. Das Anthrarufin bildet hellgelbe Blättchen, die bei  $280^\circ$  schmelzen. Es dient zur Herstellung von Alizarinsaphirol (s. d.).

1,6-Dioxyanthrachinon wird aus der 1-Nitroanthrachinon-6-sulfonsäure nach den Angaben von Fiedler und Harn (*B. 40, 1046 [1907]*) hergestellt. Es bildet orangegelbe Nadeln, die bei  $271^\circ$  schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Salpeter liefert es Flavopurpurin. Eine technische Anwendung hat das Produkt bis jetzt noch nicht gefunden.

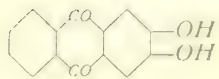




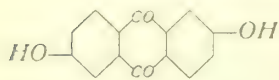
1,7-Dioxyanthrachinon, m-Benzdioxyanthrachinon. Es schmilzt bei  $292^{\circ}$  (ILJINSKI, *B.* **36**, 4198 [1903]) und wird aus der 1,7-Anthrachinondisulfosäure hergestellt (*D. R. P.* 170329). Das Produkt findet keine technische Anwendung.



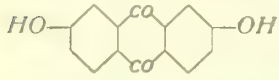
1,8-Dioxyanthrachinon, Chrysazin. Das Chrysazin schmilzt bei  $193^{\circ}$  und bildet rote, bläulich glänzende Nadeln. Es wird genau nach der bei der isomeren 1,5-Verbindung angegebenen Methode hergestellt. Es findet Verwendung zur Darstellung von Alizarinsaphirolen.



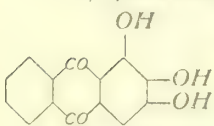
2,3-Dioxyanthrachinon, Hystazarin, wird aus der aus Phthalsäureanhydrid und Veratrol erhältlichen m-Dioxy-benzoyl-benzoesäure durch Behandeln mit Schwefelsäure hergestellt. Es bildet orangegelbe Nadeln, die bei  $260^{\circ}$  noch nicht schmelzen (*B.* **28**, 118). Das Produkt findet keinerlei technische Verwendung.



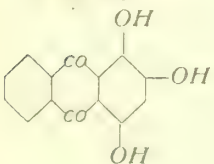
2,6-Dioxyanthrachinon, Anthraflavinsäure. Die Substanz wird durch Erhitzen von anthrachinon-2,6-disulfosaurem Natrium mit Kalkmilch unter Druck gewonnen (*M. L. B.*, *D. R. P.* 106505). Es bildet gelbe Nadeln und wird in Flavopurpurin nach *D. R. R.* 194055 (WEDEKIND), 205097, 223103 (*Bayer*) übergeführt.



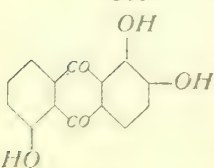
2,7-Dioxyanthrachinon, Isoanthraflavinsäure, wird genau wie die isomere 2,6-Verbindung unter Verwendung von Anthrachinon-2,7-disulfosäure hergestellt.



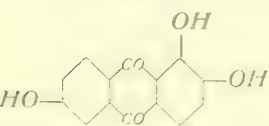
1,2,3-Trioxyanthrachinon, Anthragallol, wird durch Erhitzen von Benzoesäure mit Gallussäure hergestellt und ist unter dem Namen Anthracenbraun (s. d.) (*BASF*) oder Alizarinbraun (*M. L. B.*) im Handel. Es bildet orangefarbene, bei  $310^{\circ}$  schmelzende Nadeln.



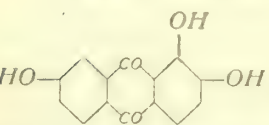
1,2,4-Trioxyanthrachinon, Purpurin, wird durch Oxydation von Alizarin mit Braunstein und Schwefelsäure hergestellt (s. Purpurin). Es bildet lange, orangefarbene Nadeln die 1 Mol. Wasser enthalten und bei  $256^{\circ}$  schmelzen.



1,2,5-Trioxyanthrachinon, Oxyanthrarufin, wird aus Alizarin und rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure (*D. R. P.* 156960, *Bayer*) oder aus Anthrarufin mittels der Oxydationsschmelze (*D. R. P.* 195028, *M. L. B.*) hergestellt.



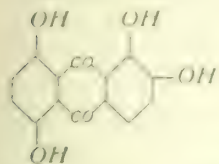
1,2,6-Trioxyanthrachinon, Flavopurpurin, wird am besten aus der Anthrachinon-2,6-disulfosäure mit Ätznatron unter Zusatz von Oxydationsmitteln gewonnen (s. a. *D. R. P.* 194955). Es wird von den verschiedenen Firmen unter dem Namen Alizarin G in den Handel gebracht. Es bildet goldgelbe Nadeln, die über  $330^{\circ}$  schmelzen und bei  $459^{\circ}$  siedend.



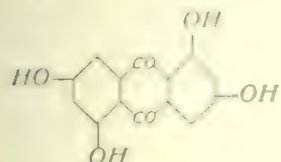
1,2,7-Trioxyanthrachinon, Anthrapurpurin oder Isopurpurin, wird aus der Anthrachinon-2,7-disulfosäure mittels der Oxydationsschmelze hergestellt. Es bildet orangefarbene Nadeln, die oberhalb  $330^{\circ}$  schmelzen und bei  $462^{\circ}$  siedend. Es färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle schwärzlich-rot und ist unter dem Namen Alizarin Rotstich im Handel.

Des ferneren seien hier der Vollständigkeit wegen noch das 1,4,8- und 1,2,8-Trioxyanthrachinon erwähnt, die durch Oxydation von Claysäure entstehen und anscheinend keine technische Anwendung finden.

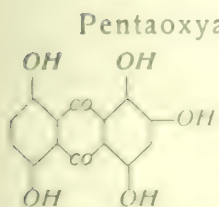
Von den 22 möglichen Tetraoxyanthrachinonen dürften nachstehende technischen Interesse haben:



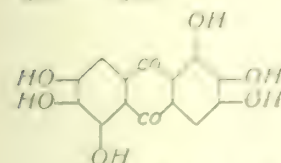
1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, Alizarinbordeaux. Chin-alizarin, wird durch Oxydation von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure hergestellt (D. R. P. 60855, Bayer). Es schmilzt oberhalb 270° und sublimiert in dunkelroten Nadeln mit grünem Oberflächenglanz; (im übrigen s. Alizarinbordeaux).



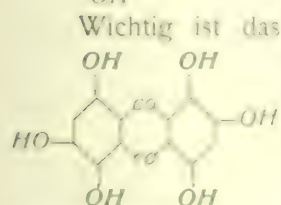
Das 1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon, Anthrachryson, wird durch Behandeln der 3,5-Dioxybenzoesäure mit Schwefelsäure hergestellt. Es bildet gelbe Blättchen, die oberhalb 360° schmelzen. Es dient zur Herstellung von Säurealizarinblau B B (M. L. B.).



Pentaoxyanthrachinone. Von den 12 möglichen Isomeren hat nur das nachstehende 1,2,4,5,8-Derivat als Farbstoff Interesse, das unter dem Namen Alizarincyanin R (D. R. P. 62018) in den Handel kommt und durch Oxydation von Alizarinbordeaux gewonnen wird.



Hexaoxyanthrachinone. 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon, Niliyalbursäure, wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure hergestellt und bildet kleine rote Krystalle.

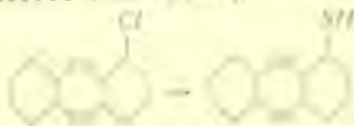


Wichtig ist das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon, das unter dem Namen Anthracenblau (s. d.) in den Handel kommt und aus 1,5-Dinitroanthrachinon erhalten wird. Es kann auch durch Oxydation von Anthrachinon, bzw. hydroxylierten Oxyanthrachinonen, wie z. B. Anilrachryon, gewonnen werden.

Was die Oxyanthrachinon-Sulfosäuren anbetrifft, so können sie entweder aus den entsprechenden Polysulfinsäuren durch Erhitzen mit Alkalicarbonaten oder Kalkmilch dargestellt werden, oder durch Sulfierung der entsprechenden Oxyanthrachinone. Auch Aminoanthrachinonsulfosäuren lassen sich durch Diazotieren und Verkochen in bekannter Weise in die entsprechenden Oxyderivate verwandeln. Diese dienen entweder als Zwischenprodukte oder als Farbstoffe wie z. B. Alizarinrot S (s. d.).

### Anthrachinonmercaptane.

Die Mercaptane der Anthrachinonreihe besitzen bis heute keinerlei technisches Interesse. Die Anthrachinon- $\alpha$ -mercaptane können aus Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure oder  $\alpha$ -Chloranthrachinon durch Behandeln mit Natriumsulfid leicht gewonnen werden (D. R. P. 204772, 206536 und 212837).



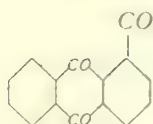
Sie lassen sich ferner aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinonen nach der LEUCKARDT'schen Methode (*M. L. B.*, *D. R. P.* 241985) oder durch Verseifung der Rhodanide (*D. R. P.* 206054 und 208640) herstellen.

Eine große Anzahl dieser Mercaptane ist eingehend von L. GATTERMANN (*A.* 393, 113 [1912]) beschrieben worden.

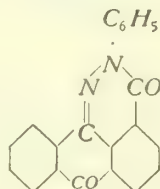
### Anthrachinoncarbonsäuren.

Diese Verbindungen haben als Zwischenprodukte ein gewisses Interesse.

Anthrachinon-1-carbonsäure. Diese Säure wird am zweckmäßigsten nach der von F. ULLMANN und W. VAN DER SCHALK (*A.* 388, 203 [1912]) angegebenen Vorschrift gewonnen. Man geht hierfür vom 1-Aminoanthrachinon aus, diazotiert es, verwandelt die Diazoniumverbindung mittels Kaliumkupfercyanürs in 1-Cyananthrachinon und verseift dieses endlich durch Kochen mit Schwefelsäure. Die Säure bildet hellgelbe Blättchen, die bei 294° schmelzen.

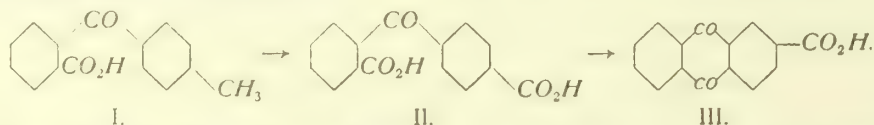


Auf dieselbe Weise kann man die 5-Nitroanthrachinon-1-carbonsäure und die 2-Bromanthrachinon-1-carbonsäure herstellen. Alle diese Säuren sind außerordentlich reaktionsfähig und kondensieren sich sehr leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylpyridazonanthron.



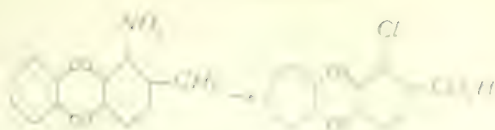
Die 1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure wird zweckmäßig aus dem aus Phthalsäureanhydrid und p-Chlortoluol leicht zugänglichen 1,4-Chlormethylantrachinon durch Oxydation hergestellt. Die Oxydation kann entweder durch Erhitzen mit Schwefelsäure (*A.* 388, 217) oder zweckmäßiger noch nach dem *D. R. P.* 259365 der BASF erfolgen. Nach diesem Verfahren wird das Chlormethylantrachinon in Nitrobenzollösung mit Chlor zur Carbonsäure oxydiert.

Die Anthrachinon-2-carbonsäure wird am besten nach dem inzwischen erloschenen *D. R. P.* 80407 der *M. L. B.* hergestellt. Als Ausgangsmaterial dient die durch Kondensation von Toluol und Phthalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorids erhaltliche p-Toluylbzoesäure, die in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu der Benzophenondicarbonsäure oxydiert wird. Erhitzt man schließlich diese Verbindung mit konz. Schwefelsäure auf 150°, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute die Anthrachinon-2-carbonsäure:



Das Chlorid dieser Säure liefert bei der Kondensation mit 1-Amino- oder 1,5-Diaminoanthrachinon Mono- resp. Dianthrachinoncarbonyl-aminoanthrachinone von hervorragenden Echtheitseigenschaften.

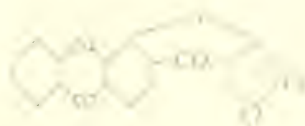
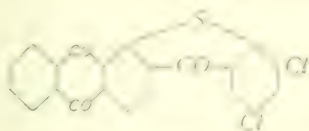
Von den Derivaten der Anthrachinon-2-carbonsäure haben insbesondere die 1-Substitutionsprodukte ein gewisses Interesse. So wird z. B. die 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure nach den Angaben des *D. R. P.* 250742 (BASF) aus dem 1-Nitro-2-methylantrachinon durch Behandeln mit Chlor in Nitrobenzollösung hergestellt; jedoch verläuft die Reaktion nach der Patentvorschrift nicht glatt.



Es findet hierbei also nicht nur eine Oxydation der Methylgruppe, sondern auch zu gleicher Zeit ein Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor statt. Die Säure bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 207–208° schmelzen. Sie enthält ein sehr labiles Halogen. Durch Behandeln mit  $\beta$ -Naphthylamin z.B. bildet sich die  $\beta$ -Naphthylamino-1-anthraquinon-2-carbonsäure, die durch Abspaltung von Wasser in das Anthraquinon-naphtharidin übergeht, das von der *BASF* unter dem Namen Indanthrenrot BN extra in den Handel gebracht wird.



Auch mit Thiophenolen läßt sich die Säure umsetzen und die durch Abspaltung von Wasser erhältlichen gechlorten Anthraquinonthioxanthone werden von der *BASF* in den Handel gebracht.



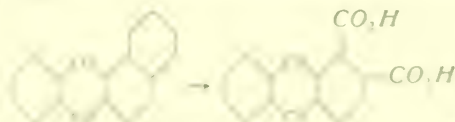
Indanthren gelb GN

Indanthren goldorot

A. P. 1044674, A. LÜTTINGHAUS und E. SCHWARZ. A. P. 1044673, A. LÜTTINGHAUS und E. SCHWARZ.

1-Nitroanthraquinon-2-carbonsäure wird am besten durch Behandeln von 1-Nitro-2-methylantrachinon in salpetersaurer Lösung mit Oxydationsmitteln nach den Angaben des D. R. P. 229304 der *BASF* gewonnen. Die Säure bildet schwachgelbe, bei 287° schmelzende Nadeln. Sie enthält eine labile Nitrogruppe und dient zu ähnlichen Umsetzungen wie die 1-Chloranthraquinon-2-carbonsäure.

Des ferneren sei noch die Anthraquinon-1, 2-dicarbonsäure erwähnt, welche nach den Angaben von R. SCHOTT (*B. 44*, 2992 [1911] sowie D. R. P. 241624 und 243077) sehr leicht durch Oxydation von Naphthantrachinon mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung erhalten wird.



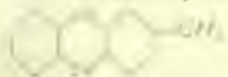
Die Säure hat ebenso wie die Anthraquinon-1-carbonsäure bis jetzt noch keine technische Verwendung gefunden.

### Methylanthrachinone.

Das 1-Methylanthrachinon läßt sich am einfachsten aus dem 1-Chlor-2-Methylanthrachinon durch Behandeln mit Kaliumacetat und Spuren von Kupfer in Nitrobenzollösung herstellen (F. ULMANN und W. MINAJEFF *B. 45*, 688 [1912]).

Diese Verbindung hat, zum Unterschied von ihrem Isomeren, bis jetzt noch keine technische Verwendung gefunden.

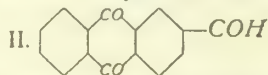
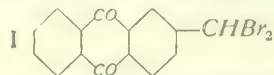
2-Methylanthrachinon wird am zweckmäßigsten nach den Angaben von HELLER (*B. 41*, 1632 [1908]) durch Kondensation der *p*-Tolylglyoximessäure mittels Schwefelsäure gewonnen.



50 g fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden in 200 g trockenem Toluol heiß gelöst, nach dem Erkalten mit 70 g wasserreichem Aluminiumchlorid versetzt, worauf 5 Stunden unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur gerührt wird. Hierauf wird nach beendeter Salzsäureentwicklung noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, die Masse nach dem Erkalten mit Eis zersetzt, unverbrauchtes Toluol mit Dampf abgezogen, der filtrierte und gewaschene Rückstand in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die auf diese Weise gewonnene p-Toluylo-benzoesäure (75 g) wird in 730 g rauchender Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_3$ ) gelöst und 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Schmelze wird am Eis gegossen und das filtrierte Methylantrachinon durch Auskochen mit verdünnter Soda gereinigt.

Es bildet gelbe Nadeln, die bei 177° schmelzen. Das Methylantrachinon dient zur Herstellung von Anthraflavon; ferner zur Gewinnung von Cibanongelb und Indanthrengoldorange G. (s. d.).

Durch Behandeln mit Brom entsteht aus dem Methylantrachinon  $\omega$ -Dibrom-



methylantrachinon (I), das durch Behandeln mit Kupfer (E. HEPP, *B.* 46, 709 [1913]) oder Diäthylanilin (F. ULLMANN und L. KLINGENBERG, *B.* 46, 721 [1913]) Anthraflavon liefert.

Verseift man das  $\omega$ -Dibromderivat mit Schwefelsäure nach den Angaben des D. R. P. 174984 (BASF), so bildet sich Anthrachinonaldehyd (II), der schwach gelbe Blättchen bildet, die bei 185° schmelzen. Der Aldehyd (*B.* 46, 718 [1913]) hat noch keine technische Verwendung gefunden.

1-Nitro-2-methylantrachinon. Diese Verbindung entsteht durch Nitrierung von 2-Methylantrachinon. Sie bildet gelbe glänzende Nadeln, die bei 269° schmelzen, und wird als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitroanthrachinoncarbonsäure und Chloranthrachinoncarbonsäure sowie von 1-Amino-2-methylantrachinon verwendet. Das letztere dient zur Herstellung von Cyananthrol (s. d.). F. Ullmann.

**Anthrachinonblau SR (BASF)**, saurer Anthrachinonfarbstoff, dargestellt nach

$\text{NH}_2$   $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  D. R. P. 121684 [1898] (Friedländer 6, 395) durch Kondensation von Tetrabrom-1, 5-diaminoanthrachinon mit Anilin nach D. R. P. 121528 und Sulfierung. Blauschwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt ein licht-, walk- und säureechtes Blaugrün auf Wolle und Seide, das durch Nachchromieren unter geringer Änderung im Tone noch walkechter wird.

Ristenpart.

**Anthrachinonblaugrün BXO (BASF)** und **Anthrachinongrün GX, GXN (BASF)** [1908] gehören zur gleichen Klasse, färben Wolle und Seide licht- und walkecht; durch Chromieren wird der Ton nur wenig beeinflusst, die Walkechtheit noch verbessert.

Ristenpart.

**Anthrachinonfarbstoffe.** In der Geschichte der künstlichen Farbstoffe spielen die Anthrachinonfarbstoffe (auch als Anthracen- oder Alizarinfarbstoffe bezeichnet) eine bemerkenswerte Rolle sowohl in wissenschaftlicher, als auch in technischer Hinsicht. In wissenschaftlicher Beziehung schon deshalb, weil mit der künstlichen Herstellung des Alizarins aus Anthracen, einem Bestandteil des Steinkohlenteers, die erste zielbewußte Synthese eines Naturproduktes, u. zw. eines außerordentlich wichtigen, bewerkstelligt wurde. Aber auch beim weiteren Ausbau des Gebietes haben sich wissenschaftlich sehr interessante Ergebnisse und Reaktionen ergeben, welche in mancher Beziehung den Anthrachinonderivaten eine Sonderstellung verleihen. In technischer Hinsicht ist das Gebiet deshalb bemerkenswert und außerordentlich wichtig, weil man in keiner andern Farbstoffgruppe eine derartige Summe von Echtheitseigenschaften vereinigt findet, wie bei den Anthrachinonfarbstoffen. Zu diesen gehören die echten der überhaupt bekannten Farbstoffe, und die Alizarin-

farbstoffe sind es, welche in erster Linie dazu beizutragen haben, das Vorurteil gegen die künstlichen Farbstoffe wegen unzureichender Reinheit zu beseitigen.

Die Geschichte der Anthrachinonfarbstoffe beginnt mit dem im Jahre 1868 durch das Wortes epochemachenden Synthese des wichtigsten Körperfarbstoffes, des Alizarins, aus Anthracen durch GRAEBE und LIEBERMANN im Jahre 1868. Diese Synthese, die sich streng logisch auf die vorher von GRAEBE ausgeführten quantitative Untersuchungen über Chinone und über das natürliche Alizarin aufbaut und darin besteht, daß Dibromanthrachinon mit Kali verschmolzen wurde. Die B.A.M., die Verkenntnis der Wichtigkeit, welche diese Synthese für alle chemische Färberei darstellte, setzte sich alsbald mit den beiden Gelehrten zwecks gerichtlicher Verwertung der Entdeckung in Verbindung. Bei dem damals in einigen Ländern noch herrschenden Patentwesen war es jedoch nicht möglich, eine Monopolschutzwirkung zu erzielen.

Die Herstellung des Dibromanthrachinons war technisch sehr einfache Sache. Die Situation änderte sich aber mit einem Schlage, als CHRY, GUYOT und LIEBERMANN fanden, daß die durch Sulfieren des Anthrachinons erhaltene Sulfosäure beim Verschmelzen mit Alkali noch viel leichter in Alizarin überging als Dibromanthrachinon; zudem war die Sulfosäure viel billiger herzustellen als die Dibromverbindung. Die gleiche Entdeckung machte A. W. PERKIN in England, sein englisches Patent reichte er aber einen Tag später ein als die deutschen Erfinder. In Preußen wurde das Patent wegen mangelnder Neuheit versagt! Durch diese Entdeckung war nun die Grundlage für eine rationelle technische Herstellung des künstlichen Alizarins gegeben. Allerdings gab es noch eine Menge schwieriger Probleme zu lösen. Zunächst mußte aus den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers das bis dahin nur als kostbares Laboratoriumsprodukt bekannte Anthracen in großem Maßstabe gewonnen werden. Dann war die Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon und die Reinigung des letzteren auszuarbeiten. Ferner wurde die interessante Tatsache festgestellt, daß das reine, blaustichige Alizarin — 1,2-Dioxyanthrachinon — nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, daß also bei der Kali- bzw. Natronschmelze neben dem Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl auch eine Oxydation, oder richtiger gesagt, die Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe stattfindet. Bei der Sulfierung des Anthrachinons, die anfänglich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf sehr hohen Temperaturen (über 200°) ausgeführt wurde, entstand aber nur zu Unmengen wenig Monosulfosäure. Neben anderen, schwächeren Reaktionen treten vorwiegend 2,6- und 2,7-Disulfosäure auf, welche bei der Natronschmelze — wobei ebenfalls Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe stattfindet — die Trioxyanthrachinone Flavo- und Anthrapurpurin (gelbstichiges Alizarin) liefern. Diese Sulfierungsmethode war also keineswegs eine glatte, und zur Herstellung des für reines Alizarin benötigten Monosulfosäure waren umständliche Trennungen und Krystallisationen notwendig. Ein großer Fortschritt war dann die Einführung der rauchenden Schwefelsäure für die Sulfierung des Anthrachinons 1873 durch J. J. KOCH in der Fabrik von Gebr. Clausen in Elberfeld, wodurch die Sulfierung bei viel niedrigerer Temperatur erfolgt und man es nach dem Willen der Verhältnisse und Versuchsbedingungen entweder hauptsächlich Mono- oder Disulfosäure erhalten kann.

Eine weitere, sehr wichtige Verbesserung, welche ebenfalls von KOCH herührt, ist die Ausfäulen der Natronschmelze mit starker Natronlauge in geschlossenen Kesseln unter Druck, unter Zusatz von überschüssigem Kaliumdichromat. Man hat es so mit einer abschließenden, homogenen und sehr durchsichtigen Färbung zu tun, durch den Zusatz des Oxydationsmittels wird die oben erwähnte Färbung

mit weiteren Hydroxyls viel besser und glatter erreicht als bei der früheren Arbeitsweise in offenen Kesseln oder in sog. Backöfen, wo die Oxydation durch den Luft-sauerstoff in wenig vollkommener Weise erzielt wurde.

So erreichte die Fabrikation von Alizarinrot (Alizarin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin) rasch einen hohen Grad der Vollkommenheit; (über die technische Herstellung und weitere historische Angaben vgl. Alizarin). Daß der Krapp mit dem künstlichen Alizarin nicht mehr wetteifern konnte und daß sein Anbau daher in relativ kurzer Zeit so gut wie ganz verschwand, ist allgemein bekannt.

Zu erwähnen ist hier noch die von PERKIN entdeckte Darstellung der Anthrachinondisulfosäure durch Erhitzen von Mesodichloranthracen mit konz. Schwefelsäure, wobei zunächst bei niedriger Temperatur Dichloranthracendisulfosäuren entstehen, welche bei höherem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in die 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfosäure übergehen.

In neuerer Zeit ist ferner durch H. BONER (BASF) die direkte Überführung von Anthrachinon in Alizarin durch Erhitzen mit Alkali unter Zusatz von Oxydationsmitteln bearbeitet und patentiert worden (D. R. P. 186526), ein wissenschaftlich sehr bemerkenswertes Verfahren, welches sehr reines Alizarin zu liefern imstande ist (vgl. auch das E. P. 1642 [1869] von BRÖNNER und GUTZKOW).

Der weitere Ausbau der Anthrachinonfarbstoffe bestand zunächst in der Herstellung von Derivaten des Alizarins, welche andere Nuancen zeigten. Der Kolorist STROBEL in Mülhausen i. Els. bemerkte, daß Färbungen von Alizarinrot unter dem Einfluß von salpetrigen Dämpfen in Orange umschlagen, eine Beobachtung, die ROSENSTIEHL zur Darstellung des Alizarinorange ( $\beta$ -Nitroalizarin) führten.

Ein anderer Kolorist, M. PRUD'HOMME, beobachtete, daß dieses  $\beta$ -Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff liefert. Diese Reaktion wurde von der BASF in technischer, von GRAEBE in wissenschaftlicher Beziehung weiterstudiert. GRAEBE stellte fest, daß der blaue Körper ein Chinolin-derivat des Alizarins ist, und schuf durch diese wichtige Beobachtung die Grundlage für die SKRAUPSche Chinolinsynthese. Der Farbstoff wurde als Alizarinblau, seine von H. BRUNCK zuerst dargestellte wasserlösliche Bisulfitverbindung als Alizarinblau S speziell für den Baumwolldruck in den Handel gebracht. Nächste dem Alizarinrot ist das Alizarinblau der wichtigste der „älteren“ Alizarinfarbstoffe; es war der erste ernstliche Konkurrent des Indigo. Wichtig für die Entwicklung der bisher erwähnten Anthrachinonfarbstoffe, welche zunächst fast ausschließlich zum Färben und Drucken von Baumwolle benutzt wurden, war deren Einführung zum Färben von mit Chrom gebeizter Wolle, die von der BASF ausgegangen ist. Unterstützt wurde dieses neue Anwendungsgebiet durch die Einführung der Sulfosäure des Alizarinrots („Alizarinrot S“), besonders aber auch durch diejenige des Anthragallols (Anthracenbraun) (1-, 2-, 3-Trioxyanthrachinon) von SEUBERLICH (hergestellt durch Kondensation von Benzoesäure mit Gallussäure), dessen Bedeutung für die Wollfärberei von R. BOHN erkannt wurde. Diesen Produkten gesellten sich noch einige Oxyketonfarbstoffe zu, welche zwar keine Anthrachinonfarbstoffe sind, aber ähnliche Färbereigenschaften besitzen (z. B. das Galloflavin von R. BOHN und namentlich das ebenfalls von R. BOHN als Alizarinschwarz in die Praxis eingeführte Naphthazarin von ROUSSIN). Das von DE LALANDE 1874 durch Oxydation von Alizarin mit Braunstein dargestellte synthetische Purpurin (1-, 2-, 4-Trioxyanthrachinon) hat als Farbstoff keine Bedeutung erlangt.

Damit schien im allgemeinen die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe auf ihrem Höhepunkt und auch zu einem gewissen Stillstand angelangt zu sein. In der

Tat, sieht man von der Synthese des Alizarins selbst und von Alizarinderivaten ab, war die Ausbeute an neuen Erfindungen und Entdeckungen mit diesem Namen in dem Zeitraum von über 20 Jahren im Vergleich zu anderen Farbstoffgruppen wie von den beiden ersten Bänden der Patentsammlung von Frenschner hinsichtlich der eine recht spärliche. Die Bedeutung der Anthrachinonfarbstoffe beruhte nun nur auf der technischen Wichtigkeit der wenigen bis dahin bekannten Glieder dieser Reihe. Auch die später viel angegriffene Färbetheorie von LIEBERMANN und KOSTANECKI vermochte nicht den geringsten Einfluß auf die weitere Farbforschung auszuüben und hat es in der Tat auch nicht getan. Als an und für sich wenig begrenzte Theorie hätte sie auch nur zu Konstruktionen, nicht aber zu originalen Erfindungen führen können.

Mit dem Jahre 1888 fing nun eine neue, mächtige und überraschende Entwicklung auf dem Gebiete der Anthrachinonfarbstoffe an, die heute noch ungeschwächt anhält. In diesem Jahre wurde nämlich das *D. R. P.* 46604 des *HASF.* (BOHN) bekannt, welches die Darstellung von neuen Zwischenstufenprodukten des Alizarinblau zum Gegenstand hatte, die teilweise durch Einwirkung hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau erhalten wurden. Über die Natur der interessantesten dieser Produkte, des Alizarin grün und Alizarinindigoblau, war aus den Patentschriften nicht das geringste zu ersehen, aus dem Text mußte man entnehmen, daß es sich um Körper handelte, welche in der Tat Schwefel oder Schwefelsäurereste in irgend einer Form gebunden enthalten.

Ganz unabhängig davon und einem ganz andern Gedankengange folgend, hatte nun R. E. SCHMIDT im Jahre 1889 die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure verschiedener Stärke auf Alizarin studiert. Das interessanteste Ergebnis war, daß bei Einwirkung von sehr hochprozentigem Oleum auf Alizarin bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt und in vorzüglicher Ausbeute ein schwefelhaltiges Zwischenprodukt (Schwefelsäureäther) entsteht, welches beim Versetzen mit wasser-schwefelfreien Beizenfarbstoff liefert, der alsbald unter dem Namen „Alizarin bordeaux“ in den Handel gebracht wurde (*D. R. P.* 60855). Das Alizarinblau hatte damals so viel Interesse, daß das erste, was mit dem neuen Farbstoff geschah, war, es in ein Nitroderivat und dieses in das entsprechende Chinolin überzuführen, u. zw. mit dem Erfolg, daß so ein Produkt erhalten wurde, welches im wesentlichen identisch war mit dem Alizarinindigoblau des *D. R. P.* 46604. Hiermit war der Zusammenhang der SCHMIDTschen und der BOHNSchen Reaktion gegeben. Mittlerweile hatte GATTERMANN festgestellt, daß Alizarinbordeaux identisch ist mit dem Chinalizarin (1-, 2-, 5-, 8-Tetraoxyanthrachinon) von LIEBERMANN und WYLLIE. Das Schwefelsäureanhydrid hatte also auf Alizarin glatt hydroxylierend gewirkt, eine neue, höchst bemerkenswerte Reaktion. Somit war auch die Konstitution des oben erwähnten Chinolinderivates (Bestandteil des Alizarinindigoblau) gegeben. Der Verlauf dieser Reaktion ist zuerst bei der Auslage der dem *D. R. P.* 60855 zugrunde liegenden Anmeldung bekannt geworden, jedoch wurde er auch selbst unabhängig von C. GÖRAN (B. 21, 1129 [1891]) unabhängig festgestellt und sind die ausserlichen Angaben von SCHMIDT und GÖRAN (ebend. *J. prakt. Ch.* 43, 217 und 249 [1901] und 44, 103 [1901]).

Durch Einbringung von weiteren Hydroxylgruppen in das Alizarinbordeaux, z. B. durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf höhere Temperatur oder auch durch langandauernde Einwirkung von hochprozentigem Oleum bei gewöhnlicher Temperatur, entstanden weitere wichtige Produkte gewonnen (R. E. SCHMIDT). Man erhält so das Fenistien-

anthrachinon 1, 2, 4, 5, 8 und die beiden Hexaoxyanthrachinone 1, 2, 4, 5, 7, 8 und 1, 2, 4, 5, 6, 8. Derartige Farbstoffe kommen unter der Bezeichnung Alizarincyanin R (1890) R extra und WRR in den Handel. Bei der Oxydation mit Braunstein beobachtet man das Auftreten von eigentümlichen Zwischenprodukten, welche neben der Doppelketongruppe des Anthrachinons noch eine wahre Chinongruppe enthalten und welche als Anthradichinone bezeichnet wurden. Sie reagieren leicht mit Ammoniak, lassen sich auch in konz. Schwefelsäure mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren zu sehr beständigen Kondensationsprodukten vereinigen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf letztere sowie auf die Polyoxyanthrachinone selbst entstehen unter Substitution von  $OH$  durch  $NH_2$  neue Farbstoffe, von denen eine Anzahl unter dem Namen Alizarincyanin RR, WRB, G, G extra, GG im Handel sind. Diese Alizarincyanine haben bei ihrem Erscheinen großes Interesse bei den Färbern erregt. Vor dem alten Alizarinblau haben sie den Vorzug größerer Billigkeit und übertreffen es auch in manchen färberischen Eigenschaften.

Die Methoden zur Darstellung dieser Polyoxyanthrachinone sind bald sehr vermehrt und auch verbessert worden. Es sei hier z. B. auf die Anwendung von Selen (R. E. SCHMIDT) und von Quecksilbersalzen als katalytisch wirkende Substanzen bei der Hydroxylierung mittels konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur hingewiesen (*D. R. P.* 162035), ferner auf die Bildung von Hexaoxyanthrachinon direkt aus Anthrachinon und Schwefelsäureanhydrid (*D. R. P.* 65182). Eine sehr interessante, hierher gehörige Reaktion ist die Darstellung von Chinizarin durch Erhitzen von Anthrachinon mit Natriumnitrit unter Zusatz von Borsäure in konz. Schwefelsäure, zweckmäßig bei Gegenwart geringer Mengen Quecksilber als Kontaksubstanz (R. E. SCHMIDT und P. TUST). Hierbei bildet sich als Zwischenprodukt, wie R. E. SCHMIDT nachwies, die Diazoverbindung des 1,4-Aminooxyanthrachinon (*D. R. P.* 161954).

Von außerordentlicher Wichtigkeit in der Anthrachinonchemie ist die durch R. E. SCHMIDT erfolgte Einführung der Borsäure zu den mannigfaltigsten Zwecken. Bei der im allgemeinen erst bei höherer Temperatur erfolgenden Oxydation von Oxyanthrachinonen mit Arsensäure in konz. Schwefelsäure wurde beobachtet, daß die Oxyanthrachinone bereits in der Kälte eine am Farbumschlag erkenntliche Veränderung zeigen, die, wie festgestellt wurde, auf die Bildung von in konz. Schwefelsäure beständigen, in Wasser wenig haltbaren Arsensäureestern zurückzuführen ist. Bei der Prüfung anderer mehrbasischer Säuren in dieser Hinsicht ergab sich, daß die Borsäure in ganz besonderem Maße zur Bildung derartiger Ester befähigt ist. Diese Borsäureester verhalten sich in vieler Beziehung anders als die Oxyanthrachinone selbst. Behandelt man z. B. Alizarin in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure mit Salpetersäure, so erhält man glatt  $\beta$ -Nitroalizarin, während der Arsensäureester  $\alpha$ -Nitroalizarin, Alizarin allein aber, ohne einen derartigen Zusatz, hauptsächlich 3-Nitropurpurin liefert. Die Borsäure wirkt mildernd, unter Umständen ganz hindernd auf gewisse Hydroxylierungsvorgänge; so z. B. kann man durch Zusatz von Borsäure die Hydroxylierung des Alizarins durch hochprozentiges Oleum so leiten, daß nicht Alizarinbordeaux, sondern das 1-, 2-, 5-Trioxanthrachinon in sehr glatter Weise entsteht (L. WOMAN), welches von den Elberfelder Farbfabriken als Brillant-Alizarinbordeaux R in den Handel gebracht wird. Einen hervorragend schützenden Einfluß übt die Borsäure (infolge der Bildung der sehr beständigen Borsäureester) bei allen denjenigen Reaktionen aus, in welchen Anthrachinonderivate mit konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur behandelt werden. Auch in gewissen indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Anilin, Nitrobenzol) vermag die

Borsäure mit Oxyanthrachinonen leicht zu bilden, welche sich mit aromatischen Aminen leicht umsetzen, worauf weiter unten zurückgekommen werden wird. Einen unschätzbaren Wert hat die Borsäure ferner als diagnostischer Reagens, indem die Farbe der Lösungen der meisten Oxyanthrachinone und deren Derivate in konz. Schwefelsäure durch Borsäurezusatz infolge von Esterbildung charakteristisch verändert wird. So z. B. lösen sich viele Aminoxyanthrachinone in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure in rot oder rötlich blau übergeht und welche Lösungen dann ganz charakteristische und scharfe Absorptionsspektren zeigen. So hat die Anwendung der Borsäure in ganz ausserordentlichem Maße zur Weiterentwicklung des Anthrachinongebietes in wissenschaftlicher und technischer Richtung beigetragen.

Kurze Zeit, nachdem die Alizarincyanine auf dem Markte waren, brachte die BASF (R. BOHN) ähnliche, zum Teil identische Farbstoffe unter dem Namen Anthracenblau auf den Markt. Dieselben werden dargestellt, indem nach dem D. R. P. 67102 (BASF) und Zus. Dinitroanthrachinone (hauptsächlich 1,5 und 1,8) mit rauchender Schwefelsäure erhitzt und die erhaltenen wasserlöslichen Produkte mit konz. Schwefelsäure erhitze werden, wobei durch Atombau von Nitrogruppen wasserunlösliche Farbstoffe entstehen. Das hierbei gebildete Anthracenblau WGG besteht im wesentlichen aus 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxyanthrachinon. Günstigere Resultate erhält man, wenn die Herstellung der wasserlöslichen Farbstoffe unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie z. B. Schwefel, vorgenommen wird, eine Reaktion, die unabhängig voneinander R. BOHN und R. E. SCHMIDT ausfinden liess. Besondere Resultate erhält man, wenn man diese Reaktion bei Gegenwart von Borsäure ausführt, also auf Dinitroanthrachinon Oleum, Schwefel und Borsäure einwirken läßt. Man erhält dann sehr grünstichige Produkte, zu denen das Anthracenblau WGG extra (BASF) und das Brillant-Alizarincyanin 3G (Bayer) gehören. Der Mechanismus der Bildung dieser „Nitroanthrachinonfarbstoffe“ (auch durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit konz. Schwefelsäure entstehen ähnliche Produkte, für welche CLAUS ungeheuerliche Formeln aufgestellt hatte) ist von R. E. SCHMIDT aufgeklärt und experimentell festgestellt worden (MANN und GATTERMANN, B. 29, 2034 [1897], D. R. P. 31694, 105557). Durch Einwirkung von Oleum und Schwefel auf Dinitroanthrachinon entstehen zunächst Chinonoxylaminverbindungen, welche aber im Moment ihres Entstehens zu Fluoranthraquinonen umgelagert werden. Letztere werden dann, je nach den Umständen, durch die rauchende Schwefelsäure noch weiter hydroxyliert oder einfach oxidiert. Bei den p-Dinitrochrysazindisulfosäuren ist es abgesehen auch gelungen, die durch Einwirkung von Schwefel und Oleum entstehende Chinonoxylaminverbindung zu isolieren.

Einen andern Weg zur Herstellung von blauschwarzen Anthrachinonfarbstoffdisulfosäuren haben die M. L. B. (H. LAUBMANN) eingeschlagen, indem sie Anthrachryson (1-, 3-, 5-, 7-Tetraoxyanthrachinon) sulfieren, nitrieren, reduzieren und die Aminogruppen durch Kochen mit verdünnten Säuren durch Hydroxygruppen ersetzen. Man erhält so die 1, 3, 5, 7, 8-Hexaoxyanthrachinon-Disulfosäure, welche unter dem Namen Säurealizarinblau BB in den Handel gekommen ist.

Im Verlauf seiner Untersuchungen über die Nitroanthrachinonfarbstoffe hat R. E. SCHMIDT aus dem Brillant-Alizarincyanin, welches ein kompliziertes Gemisch vieler Isomere darstellt, einen bestimmten Hexaoxyanthrachinon, welcher vergrünete Wolle in saurem Bade in außerordentlich reinen Blau umfärbt. Als man der Mechanismus der Bildung der Nitroanthrachinonfarbstoffe zugewandt hat, wurde eines der Umlagerungsprodukte des 1,5-Dinitroanthrachinons, nämlich des p-Dinitro-

anthrarufin, einer gelinden Sulfierung mit Oleum und Borsäure unterworfen. Dabei wurde ein mit dem oben erwähnten klaren Produkt identischer Farbstoff, eine Monosulfosäure des p-Diamidoanthrarufins, erhalten. Bei der großen Wichtigkeit, die solche klaren, sauer färbenden, blauen, echten und nebenbei gut egalisierenden Farbstoffe für die Wollfärberei haben könnten, wurde nach einem billigeren und rationelleren Verfahren zu dessen Herstellung gesucht und von R. E. SCHMIDT gefunden, daß man durch aufeinanderfolgendes Disulfieren, Dinitrieren und Reduzieren von Anthrarufin leicht und glatt zur p-Diaminoanthrarufindisulfosäure gelangt, einem außerordentlich klaren, leicht egalisierenden blauen Wollfarbstoff von einer Lichtechtheit, welche die bis dahin bekannten blauen Egalisierungsfarbstoffe enorm übertraf (*D. R. P.* 96364). Das Produkt wurde alsbald im Großen fabriziert und unter dem Namen Alizarinsaphirol B von *Bayer* in den Handel gebracht. Ihm folgte später auch die Monosulfosäure unter der Bezeichnung Alizarinsaphirol SE. Diese Farbstoffe haben sich, dank ihren vorzüglichen Färb- und Echtheitseigenschaften, rasch eine hervorragende Stellung in der Färberei verschafft.

Eine Reihe Jahre später haben *M. L. B.* einen ähnlichen Farbstoff als Alizarindirektblau EB in den Handel gebracht. Es wird dargestellt, indem man ein Gemenge von 1,5- und 1,8-Dimethoxyanthrachinon (aus Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali erhalten) dinitriert, reduziert, in der  $NH_2$ -Gruppe äthyliert, dann sulfiert, wobei die Methoxygruppe verseift wird und ist mithin ein am Stickstoff äthyliertes Alizarinsaphirol.

In das Jahr 1894, also vor der Auffindung des Alizarinsaphirols, fällt die Einführung einer außerordentlich wichtigen Gruppe von Anthrachinonfarbstoffen, der Arylamino-(Arylido-)Anthrachinone durch R. E. SCHMIDT. Auch diese Gruppe verdankt ihre Erschließung der Borsäure, indem, wie schon bemerkt, beobachtet wurde, daß Oxyanthrachinone in gewissen organischen Lösungsmitteln mit der Borsäure Ester zu bilden vermögen. Es wurde in Verfolg dieser Beobachtung der Gedanke gefaßt, die Aufgabe, Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivaten durch den Rest aromatischer Amine zu ersetzen, dadurch zu lösen, daß man Oxyanthrachinone mit dem betreffenden Amin (Anilin, Toluidin u. s. w.) einfach unter Zusatz von Borsäure erhitze. Der Erfolg dieser Reaktion ist in den grundlegenden *D. R. P.* 86150 und 84509 (*Bayer*) und seinen Zusätzen niedergelegt. Zu dieser Farbstoffklasse gehört Alizarinblauschwarz B (*Bayer*), die Sulfosäure von aminophenyliertem Purpurin (1,2,4 Trioxyanthrachinon), ein durch vorzügliche Echtheits- und Färbbeeigenschaften ausgezeichnetes Produkt, welches, als Chromlack auf Wolle gefärbt, viel verwendet wird. Besonderes Interesse bietet das sulfiierte Di-p-toluidioanthrachinon, das Alizarincyaningrün des Handels, ein Grün, welches das alte Cörolein nicht nur an Lebhaftigkeit, sondern auch in bezug auf Lichtechtheit bedeutend übertrifft. Ein aus Alizarinbordeaux hergestelltes Dioxyderivat, das Alizarincyaningrün, ist das von K. THUN zuerst dargestellte Alizarinviridin (*Bayer*), welches speziell im Kattundruck mit Chrombeize verwendet wird. Alizarinirisol (*Bayer*), eine Sulfosäure des 1-Oxy-4-p-toluidioanthrachinons, gehört ebenfalls in diese Gruppe.

Bemerkenswert ist die von R. E. SCHMIDT und O. DIMROTH gemachte Beobachtung, daß die Reduktionsprodukte (Leukoderivate) des Chinizarins (Chinizarinhydrür) und anderer Oxyanthrachinone, welche Hydroxyl in Chinizarinstellung enthalten, sich ganz erheblich leichter und glatter mit Aminen kondensieren lassen als die Oxyanthrachinone selbst. Hierbei entstehen zunächst ebenfalls Leukoverbindungen der Kondensationsprodukte (Leukochinizaringrün), welche leicht zu dem Farbstoff selbst oxydiert werden können. Unter Benutzung dieser Reaktion haben

später *M. L. B.* Leukochinolinarin mit den Sulfosäuren azomaler Amino Amine kondensiert und so dargestellte Phthalan- als Alizarinblau (Bayer) und Alizarinrubin (Bayer) violett in den Handel gebracht.

Beim Studium des Alizarinringes hat R. E. Schmidt die verschiedenartigen Verbindungen des *D. R. P.* 126444 dargestellt, bei denen zum ersten Male die sog. Orthokondensation durch Ringschluß mittels der CO-Gruppe des Anthrachinonkernes bewerkstelligt wurde. Ähnliche Ringschließungen sind später in großer Zahl ausgeführt worden und haben zu sehr vielen wichtigen Körpern geführt, so wie z. B. die Anthrapyridone von THOMASCHESKI und die Benzanthrone von G. BAYL.

Später war auch die *BASF* auf diesem Gebiete tätig. Sie erkannte sofort, daß die stark gefärbten Produkte, welche ROMER (*D. R. P.* 165 145) durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit Anilin erhielt, und die man wohl für isomere Körper halten mochte, einfach durch Ersatz der Nitrogruppe durch den Amino- entstehen und also Diaryldoanthrachinone sind. Durch Halogenieren dieser Produkte sowie durch Halogenierung der Aminoanthrachinone selbst wurden Halogenderivate erhalten, bei denen sich das Halogen (ebenso wie die Nitrogruppe) durch Erhitzen mit aromatischem Aminen ebenfalls durch Arylaminoreste ersetzen ließ. Eine große Anzahl von Patenten zeigen, wie ernst dieses Gebiet bearbeitet wurde. Hierher gehören Produkte sind die von *BALLY* hergestellten Farbstoffe Anthrachinongrün und Anthrachinonblau (*BASF*), das von O. UNGER dargestellte Alizarinreinblau B (*Bayer*), die Sulfosäure des 1-Amino-2-methyl-4-p-toluidoanthrachinons, sowie das letzterem nachgebildete, von *BALLY* dargestellte Cyananthrin (*BASF*), eine Sulfosäure des 1-Amino-2-methyl-4-toluidoanthrachinons.

Noch erheblich vermehrt wurde die Möglichkeit der Darstellung ähnlicher Produkte, als R. E. SCHMIDT (im Verein mit seinen Mitarbeitern) durch Umsetzung von negativ substituierten Anthrachinonen mit primären und sekundären aliphatischen Aminen eine große Zahl von Alkylaminoanthrachinonen darstellte. So war man in der Lage Farbstoffe herzustellen, welche neben Arylaminogruppen auch Alkylaminogruppen enthalten. Hierher gehören das Alizarinrubin (*Bayer*), die Sulfosäure des 1-Methylamino-4-p-toluidoanthrachinons, sowie das von W. L. B. entdeckte Alizarinuranol R und BB, welches letzteres eine blaue Nuance besitzt, welche den lebhaftesten Triphenylmethanfarbstoffen gleichkommt.

Durch innere Kondensation von Acetylorthoaminoanthrachinonen erhielt P. THOMASCHESKI die sog. Anthrapyridone (*D. R. P.* 192201). Sulfosäuren der p-Aryldo-N-methylanthyrapyridone (*D. R. P.* 201994) lieferten nach seiner dem Namen Alizarinrubinol (*Bayer*) im Handel, sehr klare, rote, leicht egalisierende Wollfarbstoffe von außerordentlicher Lichtechtheit.

Hatte die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe bis dahin einen Grad erreicht, den sich kein Mensch träumen ließ, hatte die Tätigkeit der Forscher in der Technik in dieser neuen Entwicklungsperiode zahlreiche neue Farbstoffe, für diese Reihe neue Nuancen und neue Anwendungsgebiete erschaffen, so war es doch, auch für die in dem Gebiet heimischen Spezialisten, eine große Überraschung, als R. ROMER im Jahre 1901 (*D. R. P.* 129445) durch Erhitzen von p-Aminoanthrachinon mit Ätzkali das Indanthren (*BASF*) entdeckte, jenen wunderbaren blauen Küsterrubinstoff, welcher den stichwärtigen Indigo in Bezug auf Nuance und Lichtechtheit umhüllt übertrifft. Durch die bis dahin nur bei Indigo und einigen wenigen Anilinen übliche Färbemethode, welche nur auch bei einem Anthrachinonintervall in Anwendung kam, ließen sich durch die gewöhnliche Färbemethode und Waschechtheit des Indanthrens wurden den Färbemethoden ganz neue Perspektiven

eröffnet, so daß ein eifriges Forschen nach ähnlichen Farbstoffen in der Anthrachinonreihe begann. Zurzeit steht auch tatsächlich, wie die Patenlliteratur zeigt, die Anthrachinonchemie unter dem Zeichen der Küpenfarbstoffe, und man kann sagen, daß damit eine dritte Periode in der Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe begonnen hat. Die Zahl der in den letzten zehn Jahren bekannt gewordenen Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe ist so groß, die Methoden zu ihrer Darstellung sind so mannigfaltig, daß hier nur das wichtigste angeführt werden kann. Die *BASF* bringt diese Farbstoffe als Indanthrenfarbstoffe, *Bayer* als Algolfarbstoffe in den Handel. Dem Indanthren folgten das ebenfalls von *BOHN* entdeckte Flavanthren (Indanthren gelb *BASF*), ferner des Cyananthren (Indanthren dunkelblau *BASF*) und das stickstofffreie Violanthren (Indanthren violett *BASF*) von *O. BALL*, welche letztere Derivate des Benzanthrone darstellen. Ein Aminoderivat des Violanthrens ist das Indanthren grün der *BASF*, durch Behandeln der grünen Färbung desselben mit Chlorkalk erhält man ein sehr echtes Schwarz (Indanthren schwarz).

Für die wissenschaftliche Erforschung dieser Farbstoffe hat sich außer ihrer Entdeckern besonders *R. SCHOLL* verdient gemacht. Letzterem verdankt man auch die Entdeckung des Pyranthrens (Indanthren goldorange *BASF*), eines aus zwei kondensierten Anthrachinonkernen bestehenden Farbstoffs.

Durch Kondensation von 2 Mol.  $\beta$ -Methylantrachinon entsteht ferner das Anthraflavon (*BASF*), dessen Konstitution von *HEPP (M.L.B.)* aufgeklärt worden ist.

Eine sehr elegante Synthese des Indanthrens und seiner Derivate hat *M. KUGEL* in den Elberfelder Farbenfabriken gefunden, welche darin besteht, daß 1-Amino-2-bromantrachinon unter Mitwirkung geringer Mengen Kupfer als Katalysator mit sich selbst kondensiert wird, wobei unter Austritt von 2 Mol. Bromwasserstoff die Bildung des Hydrazinringes des Indanthrens erfolgt. Nach diesem Verfahren werden Algolblau 3G (Dioxyindanthren) und Algolgrün B (Dichlordiaminoindanthren) hergestellt. Im Anschluß daran fand *O. UNGER (Bayer)*, daß sich auch Aminoanthrachinone mit Halogenanthrachinonen unter dem Einfluß von Kupfer als Kontaksubstanz zu Verbindungen kondensieren lassen, welche zwei oder mehr Anthrachinonreste durch die Imidgruppe *NH* verbunden enthalten und daher als Anthrimide (Di-, Trianthrimide u. s. w.) bezeichnet wurden. Auch die *BASF* hat diese Reaktion bearbeitet. Eine Anzahl der so erhaltenen Verbindungen besitzen küpenfärbende Eigenschaften und befinden sich im Handel. Dazu gehören Algolorange R, Algolbordeaux B, Indanthrenrot und Indanthrenbordeaux. Bemerkenswert ist das von *THOMASCHLEWSKI* entdeckte Algolrot B (*Bayer*), welches durch Kondensation von 2-Aminoanthrachinon mit p-Brom-N-methylantrapyridon entsteht und welches der erste in den Handel gebrachte rote Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe war.

Bei den bisher genannten Küpenfarbstoffen handelt es sich ausschließlich um Verbindungen, bei denen zwei oder mehrere Anthrachinonkerne zum Teil zu recht komplizierten Gebilden kondensiert oder in irgend einer Weise verkettet sind. Man konnte daher den Schluß ziehen, daß küpenfärbende Eigenschaften im technischen Sinne von der Anhäufung zweier oder mehrerer Anthrachinonkerne zu einem Molekül abhängig sind, und in der Tat bewegte sich die erfinderische Tätigkeit, wie die Patenlliteratur zeigt, anfangs ausschließlich in dieser Richtung. Auch das von *P. FISCHER* entdeckte Algolgelb 3 (*Bayer*), das Kondensationsprodukt von 2 Mol.  $\alpha$ -Aminoanthrachinon mit 1 Mol. Bernsteinsäure, entspricht dieser Voraussetzung.

Es war daher im höchsten Grade überraschend, als von Rosen gemeldet wurde, daß die einfachen Acidylverbindungen der Aminanthrachinone und ihrer Derivate ausgesprochene küpenfärberische Eigenschaften haben, und daß man so in einfacher Weise zu Küpenfarbstoffen gelangen kann, welche den ältesten Anforderungen in bezug auf Echtheitseigenschaften nachkommen. Dadurch muß diese Bemerkung sich auch auf die Aminoderivate der komplizierten Anthrachinonkernarten erstrecken. Es fällt, war die Möglichkeit zur Darstellung einer auf unermesslich großer Zahl neuer Küpenfarbstoffe gegeben. Zu dieser Klasse gehören z. B. Algolgelb, Algolrosa R, Algolrot 5 G und Rextra, Algolblau 1 R, Algolblau 1 B, Algolblau, Algolbraun, Algolkorinth, Brillant-Algolviolett R und 2 B u. a. m. Hier mag auch das Helidongelb der *M. L. B.*, das Einwirkungsprodukt von 1 Mol. Phosgen auf 2 Mol.  $\beta$ -Aminoanthrachinon erwähnt werden.

Auch küpenfärbende Acridon- und Thioxanthonderivate der Anthrachinonreihe sind von F. ULLMANN hergestellt und einige dahingehörige Produkte von der BASF in den Handel gebracht worden.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle, daß die Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe nicht nur als Farbstoffe zum Färben von Textilfasern, sondern auch als Pigmentfarben ausgedehnte Verwendung finden, wozu nicht nur ihre Lichtechtheit, sondern auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene chemische Agentien sie besonders geeignet machen. So spielt z. B. Indanthrenblau (in neuerer Zeit auch verschiedene Algolblau marken) eine große Rolle als säureechter Ultramarinersatz zum Bläuen, resp. „Weißfärben“ von Zucker, Papier, weißen Baumwollstoffen u. a. und werden wegen ihrer vorzüglichen Lichtechtheit zur Hütten- und Lithographenfarben verwendet.

Zum Schluß noch einiges über die Zwischenprodukte zur Herstellung der Anthrachinonfarbstoffe (s. a. Anthrachinon). Zur Einführung von Substituenten in  $\beta$ -Stellung in den Anthrachinonkern geht man im allgemeinen von den bei der Sulfurierung des Anthrachinons entstehenden  $\beta$ -Sulfosäuren aus. So wird z. B. in der Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure die  $SO_3H$ -Gruppe durch Erhitzen mit Alkalien, oder besser noch nach dem *D. R. P.* 106540 der *M. L. B.* durch Erhitzen mit Kalk durch Hydroxyl ersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak, zweckmäßig unter Zusatz von Oxidationsmitteln (*D. R. P.* 256515), erhält man das wichtige  $\beta$ -Aminoanthrachinon. Aus diesem können dann nach bekannten Methoden die  $\beta$ -Halogenderivate erhalten werden. Dergleichen Gewinnung geschieht aber noch einfacher und billiger nach dem von A. Fick entdeckten Verfahren durch Einwirkung von Cl oder Br auf die Sulfosäure in wässriger Lösung (*D. R. P.* 205193).

Zur Einführung von Substituenten in  $\alpha$ -Stellung war man lange auf die Nitroderivate des Anthrachinons angewiesen, indem bei der Nitrierung von Anthrachinon die Nitrogruppen vorwiegend (zu etwa 80%) in  $\alpha$ -Stellung auftreten.  $\alpha$  = man erhält beim Mononitrieren von Anthrachinon hauptsächlich  $\alpha$ -Nitroanthrachinon, beim Dinisrieren vorwiegend ein Gemenge von 1,6- und 1,8-Dinitroanthrachinon. Aus diesen  $\alpha$ -Nitroderivaten wurden nach bekannten Methoden die Amino-, Hydro- und Halogenderivate hergestellt. Bei der Weiterentwicklung, welche im Laufe der Zeit der  $\alpha$ -Derivate des Anthrachinons erlangten, war es daher von großer Wichtigkeit, als man im Jahre 1902 fand, daß wenn man Anthrachinon einer Zinn- und geringen Mengen Quecksilber sulfiert, die Sulfogruppe nicht in  $\beta$ -Stellung sondern in  $\alpha$ -Stellung eintritt und man so äußerst leicht und billig in der Anthrachinon- $\alpha$ -Mino-sulfosäure und der Anthrachinon-1,6- und 1,8-Dinitrosulfosäure gelangt (*D. R. P.* 149801 und 151123). Diese Bemerkung wurde ausnützend von

R. E. SCHMIDT auch von HJINSKI (WIEDERKIND & CIE., Ürdingen) und von DÜNSCHMANN (M. L. B.) gemacht. Sämtliche diesbezügliche Patentanmeldungen sind jedoch zuerst von R. E. SCHMIDT bzw. Bayer eingereicht worden. Mittels dieser leicht und billig herzustellenden  $\alpha$ -Sulfosäuren sind nun die übrigen  $\alpha$ -Derivate ebenfalls viel vorteilhafter als aus den Nitroderivaten herzustellen (vgl. R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 60 [1904]; M. HJINSKY, *B.* **36**, 4194 [1903]; M. DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 331 [1904]).

**Literatur.** In erster Linie sei auf *Friedländer*, dessen Einleitung zu den Kapiteln Anthracenfarbstoffe vorzüglich sind, hingewiesen. Ferner sind schätzenswerte Angaben zu finden in: G. SCHULTZ, *Chemie des Steinkohlenteers*. — H. CARO, Über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie (*B.* **25**, 955 [1891]). — R. BOHN, Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe (*B.* **43**, 987 [1910]). — E. GRANDMOUGIN, Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe. *R. E. Schmidt.*

**Anthrachinonschwarz (BASF)**, Schwefelfarbstoff, dargestellt nach *D. R. P.* 51908 [1895] und 95484 [1896] durch Eintragung von 50 kg 1, 5-Dinitroanthrachinon in 250 kg krystallisiertes Schwefelnatrium und 75 kg Schwefel und Erhitzen, bis die Schmelze wasserlöslich geworden. Färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz, ist aber durch neuere Produkte überholt.

*Ristenpart.*

**Anthrachinonviolett (BASF)**, saurer Anthrachinonfarbstoff, dargestellt nach *C<sub>7</sub>H<sub>6</sub> · SO<sub>3</sub>H* *D. R. P.* 108274 [1898] (*Friedländer* **5**, 311) durch Sulfieren des nach *D. R. P.* 106227 entstandenen Kondensationsproduktes aus 1, 5-Dinitroanthrachinon mit p-Toluidin und dürfte jetzt aus 1, 5-Dichloranthrachinon gewonnen werden. Dunkelviolett Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Wolle und Seide rotviolett, licht- und säureecht; die gute Walkechtheit wird durch Nachchromierung ohne wesentliche Änderung des Tones noch verbessert. Es egalisiert mäßig.

*Ristenpart.*

**Anthrachromat-Farbstoffe (Leonhardt)** sind beizenziehende Azofarbstoffe, die nach dem Chromatverfahren auf Wolle gefärbt werden und gute Echtheitseigenschaften haben. Die Firma bringt ein Anthrachromatbordeaux B, -braun G, -grau G, -olivebraun GS in den Handel.

*Ristenpart.*

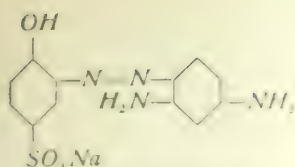
**Anthrachrom-Farben (Leonhardt)** sind gleichfalls beizenziehende Azofarbstoffe, die auf Wolle, mit Chromkali entwickelt, hervorragende Echtheitseigenschaften aufweisen. Von den verschiedenen Marken seien erwähnt Anthrachromblau BBB, -blauschwarz, -bordeaux, -braun GG, RR (1911), W (1908), WA, WGG, WS (1909) -grün B, G, GG (1909), -rot A (1909), -schwarz PB (1909), PFBB, PFF (1911), -violett R (1909). Einige, z. B. Blau BBB und Braun W, lassen sich auch auf Chromsud färben. Die Grünmarken lassen Baumwolleffekte weiß. Sie egalisieren gut.

*Ristenpart.*

**Anthracyanine (Bayer)** sind saure Wollfarbstoffe, die wegen ihrer vorzüglichen Lichtechtheit und ihres guten Egalisierungsvermögens in der Färberei von Damenstoffen und Teppichgarnen eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben. Weiße Baumwolleffekte lassen sie vollständig rein, und Seideneffekte bleiben ebenfalls weiß, wenn statt mit Schwefelsäure nur mit Essigsäure gefärbt wird. Von den verschiedenen Marken seien erwähnt: Anthracyanin 3GL, RL, 4RL (1909/10), -braun GL, RL (1910), -grau GL (1911), -grün BL, 3GL (1909), -violett 3B (1911).

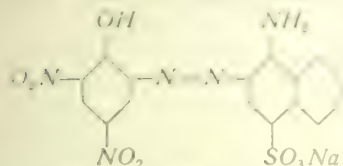
**Anthracylfarbstoffe (Wülfig)**, sind saure, meist beizenziehende Azofarbstoffe, die zum Färben der Wolle dienen. Es seien erwähnt:

**Anthracylchromblau** B, D, R werden mit Bichromat entwickelt und zur Erhöhung der Walkechtheit noch mit Milchsäure nachbehandelt.



**Anthracylchrombraun G** (Wulfing) als *o*-Aminophenol-sulfonäure und *m*-Phenylendiamin D.R.P. 78807 [1893] (Friedländer 4, 125), sehr leicht, unlöslich, wasser-, wasch-, soda- und walkechtes Braun auf Wolle, mit Chromat entwickelt.

**Anthracylgelb G**, -gelbbraun, -orange (und -rot) (1911) werden in saurem Bade gefärbt, sehr licht- und walkecht. Anthracylgelbbraun wird nach dem Chromatverfahren gefärbt.



**Anthracylchromgrün A**, Es hergestellt aus Pikraminsäure- und Naphtholsäure (D.R.P. 142053 [1900] Friedländer 7, 387). Dunkelbraunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade violettbraun, ergibt beim Nachchromieren ein licht- und walkechtes Grüngrün.

**Anthraflavon G** (BASF) ist ein Kupferfärbstoff der Anthracylchromfarbstoffe D.R.P. 179093, 190756 (Friedmanns 3b und b, 709). Es wird zweckmäßig durch Kondensieren von 2 Mol *p*-Methylanthracharon mit Bleisäure (E. P. 10677 [1905]) oder durch Erhitzen von *o*-Dibromindylanthranilsäure mit Kupferpulver oder Natriumjodid (E. HEPP, R. UHLENHUTH & FR. RÖMER, B. 46, 709 [1913]), oder mittels Diäthylanilins (F. ULLMANN & K. KLINGENBERG, B. 46, 712 [1913]) gewonnen. Grüngelber Teig, in Wasser unlöslich, färbt auf braunierter Hydrocellulose auf Baumwolle ein grünliches Gelb von vorzüglicher Wasch- und Chloresistenz, aber sehr geringer Lichtechtheit.

Die Marke RR-Teig besitzt eine verhältnismäßig gute Koch- und Bäuchechtheit. Die Wasch-, Potting-, Chlor-, Überfärb-, Schweiß-, Säure- und Alkalichtheit sind sehr gut; Reib-, Bügel- und Dampfechtheit gut; die Lichtechtheit ist nur die übliche der Indanthrenfarben, doch gibt die Kombination mit Indanthrenblau ein echtes Grün.

Ristenpart.

Ristenpart

**Anthragallol** ist Alizarinbraun.

**Anthranilsäure** s. Benzoessäure.

**Anthranolblau** B, D, R, -bordeaux, -braun D, 3GN, GN, RN, -gelb, -gelbbraun, -grau, -grün B, G, -orange, -rot, -schwarz (Wulfing [1909]) sind saure Wollfarbstoffe, die in einladiger, schwach saurer Färbung eine Vor- oder Nachbeizung gleichmäßig aufziehen; licht- und walkecht.

Ristenpart

**Anthrapurpurin** ist 1, 2, 7-Trioxyanthrachinon — Alizarin 38. (BASF).

**Anthrarobin**, Dioxyanthranol, Leukalizarin, wurde zuerst von LIEBDMANN durch Reduktion von Alizarin mittel Zinkstaub erhalten. Das Handelspräparat ist mehr oder weniger mit anderen Reduktionsprodukten gemischt. Gelbbraunes Pulver, in Wasser schwer, in heissem Alkohol und wässrigen Alkalien leicht löslich. Die braungelben alkalischen Lösungen färben sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme unter Rückbildung von Alizarin bald grün, dann blau und schließlich violett. Wegen dieser Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen, wurde Anthrarobin als reduzierendes Hautmittel an Stelle des Chrysarobins angewandt, hat aber keinen sonderlichen Eingang gefunden.

Zinn.

**Anthrasol** (Knoll) ist eine Mischung gleicher Teile aus besonders weins gereinigten Steinkohlenteers und Wacholderholzteers mit einem geringen Zusatz von Pfefferminzöl. Leichtflüssiges, hellgelbes Öl von Terpentin. Empfohlen als farblos-er Teersersatz zu Pinselungen, Salben u. s. w.

Knoll.

**Anthrazit** ist ein fester Brennstoff, der in dem natürlichen Umwandlungsprozeß der Pflanzensubstanz in fossile Brennstoffe das letzte Glied darstellt. Gleichwohl ist er kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält neben Aschebestandteilen stets noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sei es nun, daß die Dauer dieses Umwandlungsvorganges noch nicht ausreichend gewesen ist oder aber sein Chemismus die Bildung reinen Kohlenstoffs nicht gestattet. Nachstehend die Zusammensetzung einiger typischer Anthrazite (nach Fischer: „Kraftgas“, S. 27 [Leipzig 1911, O. Spamer]).

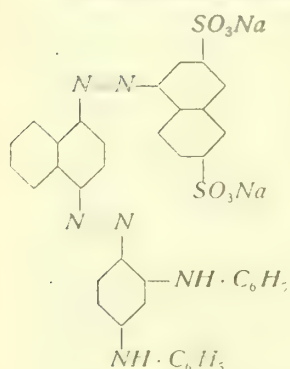
	% C	H	O	N	S	% Asche	H <sub>2</sub> O
Piesberg . . . . .	75,41	1,51	1,82	0,42	4,14	16,70	--
Wales:							
Fanticats . . . . .	91,16	3,11	2,74	0,91	0,86	1,12	
Llanerch . . . . .	93,00	3,08	1,67	0,54	0,68	1,03	
Jones & Co. . . . .	91,44	3,46	2,58	0,21	0,79	1,52	--
Böhmen: . . . . .	88,90	2,91	2,10		1,49	2,80	1,80

Mit der Steinkohle (s. d.) sind die Anthrazite durch allmähliche Übergänge in den Eigenschaften und der Zusammensetzung verbunden. Infolge ihres geringen Wasserstoffgehaltes liefern sie nur sehr wenig flüchtige Bestandteile und verbrennen, ohne in hoher Temperatur zu erweichen, mit kurzer, wenig leuchtender Flamme. Sie gehören stets in die Gruppe der Sandkohlen und sind tief schwarz mit etwas metallischem Glanze. Sie haben namentlich für Feuerungen, in denen eine rauchlose Verbrennung erzielt werden soll (z. B. Füllöfen in Haushaltungen), Bedeutung.

*Spitzer.*

**Anthrazitschwarz B, R (Cassella)**, saure Disazofarbstoffe aus 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure,  $\alpha$ -Naphthylamin und Diphenyl-m-phenylendiamin nach *D. R. P.* 52616 [1889] und 61202 [1889] (*Friedländer* 2, 322 und 3, 543). Licht- und walkrechte Schwarz für Wolle und Seide, mit Essigsäure anzufärben.

*Ristenpart.*



**Antiarthrin** (LUDWIG SELL & Co., München), in Form von Pillen im Handel, besteht aus gleichen Teilen Salicin und „Gerbstoffsaligenin“, letzteres als zimtbrauner amorpher Körper nach *D. R. P.* 119963 durch Kondensation von Gerbsäure mit Saligenin erhalten. Gegen Gicht empfohlene Spezialität.

*Zernik.*

**Antibenzinpyrin**, ölsaures Magnesium, ist eine Magnesiaseife (M. M. RICHTER, *Ch. Ztrbl.* 1902, I, 786), welche weder Schaumfähigkeit noch Waschkraft besitzt. Sie ist gegen schwache Säuren beständig und ein guter Leiter der Elektrizität. Deshalb dient sie in Wäschereien zur Verhinderung der Selbstentzündung des Benzins.

Eine Lösung von 10 kg bester weißer Kernseife, die möglichst reich an Ölsäure ist, wird bei etwa 95° so lange mit Magnesiumchlorid oder -sulfatlösung versetzt, als noch eine Ausscheidung erfolgt. Die halbflüssige Magnesiaseife wird abgeschöpft, unter siedendem Wasser umgeschmolzen und in einem Kupferkessel mit indirektem Dampf langsam auf 150° erhitzt. Man löst sie dann in 7 kg kaltem Petroleum (Kaiseröl) und verdünnt die Lösung mit 90 l Benzin.

Antibenzopyrin wird aus 2,2-äthyloligomerem Murexin mit 10% Ethanol unter Zusatz von Alkohol gewonnen. Man löst die Substanz in 100% Ethanol. Für 100 mg Substanz mit 100 ml Lösung soll zur Vermeidung der Schimmelbildung gelte.

**Antiberiberin** stellt ein Salz dar, das als dem vitaminreichen Extrakt der Pollakete isoliertes Beizungsmittel bei Wunden und ähnlicher Fäule und seiner Reaktion fähig. In Verabreichung als 10 mgige Ölsuspension, bzw. 0,5%ige Polver. Es eignet sich für die Behandlung von Wunden, die zu verheilen, besonders Flüssigkeit.

**Antichlor** ist für gewöhnlich ein Pulver, das für die Behandlung von Wunden, die zu verheilen, besonders Flüssigkeit. Es ist ein Pulver, das für die Behandlung von Wunden, die zu verheilen, besonders Flüssigkeit. Es ist ein Pulver, das für die Behandlung von Wunden, die zu verheilen, besonders Flüssigkeit.

**Antifebrin** = Aspirin.

**Antiformin** (W. Koser, Chemischenburg) ist eine alkalische Natriumverbindung, die 7,5% freies Alkali und 1,5% gebundenes Chlor enthält. Es ist ein Pulver, das für die Behandlung von Wunden, die zu verheilen, besonders Flüssigkeit. Es ist ein Pulver, das für die Behandlung von Wunden, die zu verheilen, besonders Flüssigkeit.

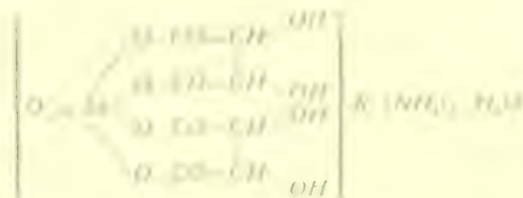
**Antifrikationsmetall**, s. Lagermetall.

**Antileprol** (Bayer). Das sog. Chaulmoograöl (s. Gynocardiaöl) wird nach D. R. P. 216002 mit Wasser und die Fettsäuren alsdann in die Äthylester übergeführt. Das neutral reagierende Ölergemisch findet in der Medizin Anwendung.

**Antiluetin**, das Kalium-Ammonium-Antimonyl-Tartrat,



wurde 1911 von Japan aus als tuberkulose anwendendes Mittel gegen Lues empfohlen. Tarnow schreibt dem Präparate folgende sonderbare Konstitution zu, die auf Grund der EHRLICHschen Seitenkettentheorie die spirillozide Wirkung erklärt soll:



**Antimeristem** (Bayer-Chem. Laboratorien, W. SCHARTZ, Köln, jetzt KAWATO, d(n)-Schmelz genannt, wird nach D. R. P. 170340 aus Eukalyptus das aus essigsaurem Eukalyptus gewaschenen Schmelzöl des Styracis resins hergestellt. Das Präparat, über dessen Wert die Ansichten sehr geteilt sind, soll bei Krebskranken spezifische Resultate bewirken, analog wie Tabaköl bei Tuberkulose, und soll zur Linderung von Schmerzen und Wunden dienen, in geringerer Dosis aber auch zur therapeutischen Regulierung von Krebsgeschwüren.

**Antimon**, *Sb*, Atomgewicht 120,2, schließt sich in chemischer Beziehung einerseits dem Wismut an, andererseits dem Arsen und Phosphor. Es bildet also einen Übergang zwischen Metallen und Nichtmetallen, neigt indessen wesentlich nach der Seite der Metalle. Es bildet verschiedene Modifikationen: 1. Das gewöhnliche rhomboedrische; 2. das schwarze Antimon; 3. das gelbe Antimon; 4. das explosive Antimon und 5. das kolloidale Antimon. Außerdem gibt es noch andere Antimonarten, die als besondere Modifikationen angesehen werden können, ohne daß dies bisher einwandfrei bewiesen wurde. Von all den genannten Modifikationen kommt indessen für die Technik nur das rhomboedrische oder gewöhnliche Antimon in Betracht. Es ist ein zinnweißes, lebhaft glänzendes Metall von krystallinischer, blättriger oder körniger Struktur. Es ist nicht sehr hart, spröde, leicht zu pulvern. Das Pulver ist von dunklerer Farbe, nimmt aber bei starkem Drucke den ursprünglichen Glanz wieder an. Das Aussehen des Bruches wechselt mit der Reinheit des Antimons und der Geschwindigkeit der Abkühlung; langsam erstarrtes und reines Antimon zeigt einen blättrigen Bruch, rasch erstarrtes einen körnigen. Das durch Elektrolyse der Lösungen von  $SbCl_3$  erhaltene Antimon oder das aus Sulfantimonlösungen elektrolytisch dargestellte stellt je nach der Konzentration der betreffenden Lösungen, je nach der Stromdichte und je nach der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche einen metallglänzenden, hell bis dunkelgrauen Überzug, einen pulverförmigen Niederschlag oder glänzende Metallschuppen dar. Das spez. Gew. des Antimons ist 6,715, die spez. Wärme 0,0509, der kubische Ausdehnungskoeffizient 0,0033, der lineare 0,1152. Der Schmelzp. des Antimons liegt bei  $620,2^\circ$ , der Siedep. bei  $1440^\circ$ , im Vakuum des Kathodenlichtes bei  $290^\circ$ . Das elektrische Leistungsvermögen ist 4,29 bei  $18,7^\circ$  (das des  $Ag=100$  bei  $0^\circ$ ).

An der Luft verändert sich Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wird es aber an der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Oxyd, welches sich als weißer geruchloser Rauch verflüchtigt. Wirft man eine geschmolzene, rotglühende Antimonkugel auf eine glatte Papierfläche, so zerteilt sie sich in eine große Zahl kleiner Kugeln, die mit lebhaftem Funken-sprühen verbrennen und eine Bräunung des Papiers auf den durchlaufenen Strecken hinterlassen.

**Geschichtliches:** Das wichtigste Antimonerz, das natürlich vorkommende Schwefelantimon, war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Bereits im Alten Testament finden sich Stellen, die auf die Verwendung desselben als Schönheitsmittel deuten. DIOSCORIDES und PLINIUS kannten es unter dem Namen stibim, bzw. stibium (στίμιμ, στίβι). Die Griechen bezeichneten das Schwefelantimon als „augenerweiternd (πλατυφόθαλμον)“ oder „Weibchen (γυναικίον)“, weil es von den Frauen begehrt war, um die Augenbrauen zu schwärzen und die Augen dadurch größer erscheinen zu lassen. Zur Herstellung der schwarzen Augenfarbe wurde das Erz bei gelinder Temperatur geröstet, bis es zu glühen anfang, wozu DIOSCORIDES bemerkt, daß es sich bei höherer Temperatur in Blei verwandle. Als Heilmittel wurde das Schwefelantimon im Altertum nur äußerlich verwendet. Den arabischen Chemikern des 8. bis 11. Jahrhunderts war der Grauspießglanz ebenfalls bekannt.

Das Wort Antimon kommt zuerst bei CONSTANTINUS AFRICANUS um 1100 vor, wird aber von ihm wie auch späterhin von anderen Schriftstellern bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts, wo es ohne weiteren Zusatz genannt wird, zur Bezeichnung des Schwefelantimons gebraucht. BASILIUS VALENTINUS, ein Benediktinermönch, der in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, benutzt als erster für das natürliche Schwefelantimon den Namen Spießglas, später „Spießglanz“. Er weiß, daß es neben Antimon auch Schwefel enthält, beschreibt in seinem „Triumphwagen des Antimons“ (1460) die Herstellung vieler Präparate und auch die Darstellung von metallischem Antimon, das er für eine Abart des Bleis hält, und erwähnt die Verwendung desselben zu Glocken, Spiegeln, Druckerschriften u. s. w., wobei er übrigens dieses Metall als eine längst bekannte Sache behandelt. BASILIUS beschreibt ferner das Verfahren, Gold mit Antimon zu reinigen, auch kennt er das Hartblei und die Eigenschaft des Antimons, Blei zu härten.

In Bechern aus Antimon ließ man Wein längere Zeit stehen, um ihn dann als Brechmittel zu verwenden. Da aber die Mönche Unfug mit dem Antimon trieben, so erließ FRANZ II. einen den Gebrauch desselben verbietenden Befehl gegen die Mönche (ἀντὶ μοναχῶν), daher angeblich der Name. Nach SCHELENZ (*Z. angew. Ch.* 22, 1311 [1912]) hängt der Name Antimon nicht mit Monch (Antimonk, Antimoine) zusammen, sondern ist arabischen Ursprungs. Die Griechen übernahmen das zum Augenlidfarben verwendete Präparat als Stibim, die Römer machten daraus stibium, dieses wurde zum

arabischen Librid war limat, zu Antimon und Arsen, welches wurde zu Antimonien, Antimodum und schließlich Antimonium.

Während man früher glaubte, daß bei Erzeugung von Antimon aus der Oberfläche des Antimon, welches mit Eisen mischt, die Eisen- und Antimon-Verbindung, ein Zuschlag von Eisen bedürfe, wurde durch Boettger 1861 das Gegenteil gezeigt. Bei dem Antimonien spielte das Antimon, welches man erhält, nur eine geringe Rolle. Es wurde eine Hartblei-Verbindung, die sich durch Antimonien zu und kann es, je nach dem Ausdruck, der später durch die weitere Metalle, dargestellt wird.

**Vorkommen:** Die Hauptquelle für die Antimongewinnung bildet, wie bereits oben erwähnt, der Antimonglanz (Glimmer-Verbindung Antimon,  $Sb_2S_3$  mit 71,77% Antimon und 28,23% Schwefel, aus dem durch Zerkleinerung in den oberen Teufen der Antimonerz-Formationen, die Antimonerz-Formationen, die Antimonerz-Formationen  $Sb_2O_3$  hervorgeht. Letzteres Mineral ist dimorph, das kristalline Antimonerz wird Valentinit, das regulär kristallisierende Antimonerz genannt. Es enthält von 83,4% Antimon und 16,6% Sauerstoff. Die übrigen Antimonerz-Formationen wegen ihres seltenen Vorkommens für die Metallurgie des Antimonen sind in Betracht. Dagegen bildet Antimon einen nicht seltenen Bestandteil von Blei-Verbindungen, besonders Silbererzen. Der Antimongehalt von Silber- und Blei-Verbindungen, besonders Silbererzen, dient zur Herstellung einer Bleiantimonlegierung, des sog. Hartblei.

Bezüglich des geologischen Charakters der Antimon-Formationen, vgl. man nach Beck.

1. Gänge der antimonigen Goldquarzformation: Die Gänge, die aus dem sonst vorherrschenden Pyrit als charakteristischer Begleiter des Antimonglanzes tritt, der selber auch goldhaltig ist. Untergeordnet nehmen an der Zusammensetzung dieser Gänge noch teil: Pyrit und Arsen, Blende und Kupferkies. Hierhin gehören die Vorkommen von Schönberg und Mileschau in Böhmen, Magurka in Ungarn, Gold-Kronach im Fichtelgebirge und Laval im Département Mayenne in der französischen Bretagne. Die Gänge des vorerwähnten Gebietes bilden einen Übergang zu den in der Bretagne häufigen Gängen der eigentlichen Antimonerzformation. Eine große Anzahl goldführender Antimonglanzgänge finden sich ferner im portugiesischen Dourogebiet sowie in Australien, z. B. am Mitchellfluß in Queensland.

2. Gänge der quarzigen Antimonerzformation: An die antimonige Goldquarzformation schließt sich die quarzige Antimonerzformation, deren Gänge sich von der der vorgenannten Formation in metallurgischer Hinsicht dadurch unterscheiden, daß der geringe Goldgehalt das Ausbringen nicht lohnt. Die vorherrschenden Gangarten sind Quarz neben einer Kalkspat. Die Erze bestehen aus Antimonglanz und seinen Zersetzungsprodukten. Als Begleiter finden sich zuweilen Schwefelkies, Bournonit, Bertlinit, Bleiglanz, Zinkblende, Stenmannit, Zinnit, Zinnblende, selten gelbes Gold. Solche Lagerstätten finden sich zu Böhmendorf und Wolfshagen bei Schleiz, Wilsberg am Harz, Příčová in Böhmen und im Rechnitz-Schleiergebirge in Ungarn, ferner im südlichen Toskana, auf der Insel Korsika und bei Porto in Portugal. Sehr reich an Antimonglanz ist besonders das Buzovnické Zentralplateau, dessen wichtigste Lagerstätten bei Freycenet und Licoulne u. a. m. in Puy de Dôme, Cantal und Haute Loire abgebaut werden. Die älteste und reichste Grube dieses Distrikts ist La Licoulne, deren mittlere Jahresproduktion sich auf 1200–1300 Z. stellt. Sehr bekannt, namentlich auch in mineralogischer Hinsicht, sind die bekannten Antimonerzgruben, deren berühmteste Antimonerzgrube die größte Antimongrube der Welt, die bekannten, in allen großen Sammlungen vertretenen Antimonglanzkristalle gefunden hat. Auch Bournonit hat eine große Rolle

Mengen Antimonerz exportiert. Den beiden vorgenannten Formationen sollen auch die chinesischen Lagerstätten angehören, die besonders in neuester Zeit für den Antimonmarkt die größte Bedeutung erlangt haben. Die hauptsächlichsten Fundstätten sind Nanning, Szucheng, Taiping und Hsilin in der Provinz Hunan.

3. Antimonerzlager: Als Antimonerzlager im geologischen Sinne sind die Vorkommen bei Uentrop und Nuttlar in Westfalen, zu Brück a. d. Ahr und bei Sidi-Rgheiß in Algier zu bezeichnen.

4. Epigenetische Erzstöcke: Zu den epigenetischen Erzstöcken gehören die Lagerstätten von Kostainik in Serbien, Allchar in Mazedonien sowie bei Rosia und Ortebello in Toskana.

**Die Bestimmung des Antimons** kann 1. auf trockenem Wege, 2. gewichtsanalytisch, 3. maßanalytisch, 4. elektrolytisch erfolgen.

1. Trockne Proben: Zur trocknen Untersuchung von Antimonerzen wendet man Niederschlagsproben, Röstreduktionsproben und Saigerproben an. Alle diese Proben liefern wegen der Flüchtigkeit des Schwefelantimons, der Verunreinigung des Regulus durch andere Metalle sowie der unvollkommenen Zerlegung des Schwefelantimons durch Alkalien nur Annäherungswerte. Da sie indessen auf manchen Hütten als Betriebsproben in Anwendung stehen und in einzelnen Fällen sogar als Verkaufsproben dienen, haben sie ein gewisses technisches Interesse, und sollen deswegen die Hauptverfahren kurz erwähnt werden, während im übrigen auf das bekannte Probierebuch von KERL verwiesen sei.

Als Niederschlagsproben für geschwefelte Substanzen kommen die Schmelzprobe mit schwarzem Fluß<sup>1</sup> und Eisen und die LEVOLSche Probe mit Blutlaugensalz und Cyankalium in Betracht. Bei der ersteren schmilzt man das Gemenge von 5 g Erz, 10–15 g schwarzem Fluß oder Pottasche und Mehl, bis 42% rostfreier Eisenfeile und, je nach der Strengflüssigkeit vorhandener Erden, bis 25% Borax ähnlich wie eine Bleiprobe, nur mit einer stärkeren Kochsalzdecke und in nicht ganz so starker Hitze etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden im Muffel- oder Windofen, läßt erkalten und entschlackt den spröden, etwas Eisen und Kalium enthaltenden König vorsichtig, wobei man nach dieser Probe aus reinem Schwefelantimon etwa 66–68% ausbringt. Nimmt man mehr als 42% Eisen, so erfolgen zu schwere eisenreiche Könige. Bei der LEVOLSchen Probe wird ein Gemenge von 5 g Erz und 10 g entwässertem Blutlaugensalz mit 2,5 g Cyankalium bedeckt und in einem Tontiegel etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang einer niedrigen Temperatur (Kirschrotglut) ausgesetzt. Wegen der verminderten Antimonverflüchtigung bei dieser niedrigen Temperatur und durch die vollständige Ausscheidung des Metalls durch das aus dem Blutlaugensalz frei gewordene, höchst fein verteilte Eisen steigt das Ausbringen bis auf 72%, der König enthält aber immer 2–3% Eisen.

Die Röstreduktionsprobe kommt, da die Röstung des Antimonglanzes große Schwierigkeiten darbietet, nur selten in Anwendung. Zur Reduktion von oxydischen Erzen gibt KERL u. a. folgende Beschickungen: 1 g Erz, 3 g schwarzen Fluß mit 1 g Weinstein, 1 g Soda und 15 g Holzkohlenpulver; 10 g Erz, 25 g schwarzen Fluß und 1 g Weinstein bei Kochsalzdecke.

2. Gewichtsanalytische Proben: Die gewichtsanalytische Bestimmung kann als Antimontrisulfid oder als Antimontetroxyd geschehen.

a) Bestimmung als Antimontrisulfid: Nach TREADWELL ist die Trisulfidmethode zur Antimonbestimmung am besten geeignet. Zur Ausführung derselben leitet man nach HENZ (Inaug.-Dissertation Zürich 1903, 22, *Z. anorg. Ch.* 37, 18 [1903]) in die kalte, schwachsaure Lösung des Antimonits oder Antimoniats Schwefelwasserstoff ein und erwärmt während des Einleitens langsam zum Sieden. Man filtriert durch einen Goochtiegel, den man vor dem Wägen im Kohlendioxydstrom erhitzt hat, und wäscht den Niederschlag zuerst vier- bis fünfmal mit 50 bis 70 ccm heißer, verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure und zwei- bis dreimal mit heißem Wasser aus; bis das Filtrat einen schwachen Stich ins Orange zeigt, hierauf trocknet man den Niederschlag in einem besonderen Apparat im Kohlendioxydstrom bei 100–130° und erhitzt zwei weitere Stunden, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, auf 280–300°; hierbei verflüchtigt sich der beigemischte Schwefel, und das Antimonpentasulfid zerfällt glatt in Trisulfid und Schwefel.

b) Bestimmung des Antimons als Tetroxyd ( $Sb_2O_4$ ). Diese Methode beruht darauf, das gewöhnlich vorliegende Gemisch von Trisulfid, Pentasulfid und Schwefel, nach der Extraktion des Schwefels, durch Salpetersäure zu Antimonpentoxyd zu oxydieren und dieses bei einer bestimmten Temperatur (750–800°) in Tetroxyd überzuführen. Um beim Glühen das  $Sb_2O_4$  vor den reduzierenden Flammgasen zu bewahren, hängt BRUNCK den Tiegel in eine durchlöcher Asbestplatte. Nach den von BECKLETT (Inaug.-Dissertation Zürich 1909, 74) in TREADWELLS Laboratorium angestellten Versuchen läßt sich diese Methode mit Sicherheit nur mit Hilfe eines elektrischen Ofens, der mit Widerständen und LE CHATELIERSchem Pyrometer versehen ist, ausführen. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregel liefert die Methode genaue Resultate, immerhin aber weniger genau als die Trisulfidmethode.

<sup>1</sup> Unter schwarzem Fluß versteht man ein inniges Gemenge von kohlsaurem Kalium und Kohle, dadurch erhalten, daß man ein Gemenge von Salpeter mit dem 2–3fachen Gewicht Weinstein nach und nach in einen glühenden Eisen- oder Tontiegel einträgt.



Jahren wiederum Veröffentlichungen über neue Methoden (HILRENSCHMIDT CHATILLON u. a.) stattgefunden haben, so werden in ihnen doch keine ausreichenden Mitteilungen über Betriebserfahrungen und technische Anwendung der genommenen Patente im Großbetriebe gegeben.

**A. Verarbeitung des Antimonglanzes auf Antimonium crudum.** Erze mit mehr als 90% Antimonsulfid bedürfen keiner besonderen Behandlung, sie werden direkt als Antimonium crudum verwendet. Erze mit 90–45% Schwefelantimon werden der Saigerung auf Antimonium crudum unterworfen. Letztere gelingt am besten, wenn die Erze Hasel- bis Wallnußgröße haben und wenn die Temperatur den bei Dunkelrotglut liegenden Schmelzpunkt des Schwefelantimons nicht wesentlich überschreitet. Bei zu hoher Temperatur findet eine starke Verflüchtigung statt, während bei zu niedriger Temperatur zu viel Schwefelantimon in den Rückständen bleibt. Der letztere Uebelstand tritt auch bei feineren als den genannten Korngrößen ein, u. zw. sind die Rückstände um so reicher, je feiner die Erze sind, weil sich diese zu dicht lagern und dadurch das vollkommene Abfließen des aussaigernden Schwefelantimons verhindern. Feine Erze und solche mit niedrigem Antimongehalt werden daher besser auf metallisches Antimon verarbeitet. Damit das Produkt das im Handel verlangte strahlig krystallinische Gefüge neben metallischem Glanz und Graphitfarbe erhält, muß es langsam erkalten; bei rascher Abkühlung wird es unansehnlich. Es wird daher bei allen Saigerungsverfahren auf eine langsame Abkühlung des aussaigerten Produktes ein großer Wert gelegt. Das Aussaigern geschieht teils in Tiegeln oder Röhren, welche bei kleineren Betrieben auf freiem Feuer, bei ausgedehnteren im Flammofen erhitzt werden, teils gibt man die Erze unmittelbar auf den Herd eines Flammofens. Das letztere Verfahren ist zweifellos billiger, bedingt aber eine größere Verflüchtigung des Schwefelantimons, welchem Nachteil indessen durch die Verwendung moderner Kondensationsanlagen entgegengearbeitet werden könnte.

Das Aussaigern in direkt vom Brennstoff umgebenen Tiegeln wurde zu Wolfsberg im Harz, Mileschau in Böhmen, Magurka, Rosenau und Groß-Göllnitz in Ungarn sowie zu Malbosc in Frankreich angewendet. Die 5–25 kg fassenden Töpfe sind aus Ton hergestellt und im Boden mit 4 bis 5 Löchern von 10–15 mm Durchmesser versehen, durch welche das geschmolzene Sulfid ausfließt. Diese Töpfe oder Tiegel stehen auf Sammeltopfen aus gebranntem Ton zur Aufnahme des gesaigerten Schwefelantimons. Die Sammeltopfe stellt man, um ein langsames Erkalten zu erzielen, in Sand, Asche oder Kohलगestübbe. Das Verfahren ist wegen der sehr unvollständigen Ausnutzung des Brennmaterials kostspielig und unzuweckmäßig, gestattet aber wegen der einfachen Anlage das Aussaigern auf der Grube selbst. Besser wird das Brennmaterial ausgenutzt, wenn die Tiegel auf den Herd eines Flammofens gestellt werden, wie dies zu Schleiz und in La Lincolne (Dep. Haute Loire) geschah. Die Anordnung wurde dann so getroffen, daß nur die oberen mit Erz gefüllten Tiegel von der Flamme bestrichen werden, während sich die unteren im Sandherd des Ofens befinden. Zu Schmöllnitz in Ungarn hat man die Sammeltopfe außerhalb des Ofens angeordnet und durch Tonrohre mit den im Ofen stehenden Saigertiegeln in Verbindung gesetzt. Diese Einrichtung hat den Vorzug, daß bei Fehlerung der Sammeltopfe der Ofenbetrieb nicht unterbrochen zu werden braucht.

Am vollkommensten ist die Methode des Aussaigerns in Gefäßöfen zu Malbosc in Frankreich (Dep. Ardèche) ausgebildet worden, wo man statt der Tiegel vertikal stehende Röhren verwendete und die ganze Anlage zugleich für kontinuierlichen Betrieb einrichtete. Dasselbe Verfahren ist später auch in Bányá eingeführt worden. Die Anordnung der Malboscer Öfen ist aus Abb. 1 und 2 ersichtlich. Die zur Aufnahme des Erzes bestimmten Röhren von 1 m H he, 25 cm oberem und 20 cm unterem lichten Durchmesser sind in Gruppen von vier in einem von drei Rosten *g* befeuerten Ofen angeordnet. Sie stehen auf Tonplatten, welche Öffnungen *c* zum Abfluß des Schwefelantimons haben; oben werden die Röhren durch Deckel verschlossen, unten haben sie seitliche Öffnungen für das Ausräumen, welche während des Betriebes durch aufluterte kleine Tonplatten verschlossen gehalten werden. Unter jedem Rohre befindet sich der auf einem fahrbaren Wagen montierte Sammeltopf *e* zur Aufnahme des Schwefelantimons. Die Feuergase entweichen durch drei mit Schiebern regulierbare Füchse *h* in die Esse, teils treten sie durch die Öffnungen *b* in die Kanäle, in denen die Sammeltopfe stehen, um diese warm zu halten. Diese Kanäle sind während des Betriebes mit Türen *i* verschlossen, in welchen sich durch Tonstopfen verschiebbare Schauöffnungen befinden. *k* sind während des Betriebes ebenfalls durch Vorsatzplatten verschlossene Öffnungen in Ofenmauer, durch welche Ausbesserungen an den Röhren vorgenommen und die Röhren geräumt werden können.

[illegible][illegible]

Salpeterminerale erhielten nach Hunsen: 20,49  $8b_2$ , 2,81  $Fe_2O_3$ , 42,1  $P_2O_5$ , 69,84  $SiO_2$ , 3,75  $Al_2O_3$ , 5,22  $CaO$ , 4,10  $CO_2$ , 1,79 Asäure und geringe Oxide. Die Salpeterminerale werden bei hinreichendem Antimon Gehalt auf metallisches Antimon verarbeitet.

*B. Verarbeitung des Antimonglanzes und sonstiger Antimonverbindungen auf metallisches Antimon.* Die Verarbeitung des Antimonglanzes (oder des Antimoniums crudum) auf metallisches Antimon erfolgt entweder durch kontinuierliche Oxidations- und Reduktionsprozesse als sog. Röhrenfusionsverfahren, oder durch Zerlegung des Schwefelantimons durch Fluorwasserstoff (Ehren). Die letztgenannte Arbeit wird Niederschlagsverfahren genannt. Das im Bleihüttenwesen zuweilen angewendete Restreaktionsverfahren, d. h., die Einwirkung von Oxyd und Sulfat auf das noch unveränderte Schwefelantimon, findet im Antimonhüttenwesen keine Anwendung, da Antimonoxyd und Schwefelantimon ohne Be-

etzung zu Oxydsulfureten (Antimonglas) zusammenschmelzen. Antimonsaures Antimonoxyd wird durch Schwefelantimon zu Antimonoxyd reduziert, wobei Antimonglas entsteht. Oxydische Erze werden der Beschickung gerösteter Sulfide vor dem Schmelzen zugesetzt, geschwefelte Erze wie Antimonglanz behandelt.

### 1. Röstreduktionsverfahren.

**Röstung des Antimonglanzes.** Sie kann in der Weise geführt werden, daß man das Schwefelantimon bei beschränktem Luftzutritt (event. unter Zuhilfenahme von Wasserdampf) in Antimonoxyd überführt und dieses verflüchtigt, um es in Kondensationskammern zu sammeln, oder aber daß man das Schwefelantimon durch reichlichere Zufuhr von Sauerstoff in nicht flüchtiges antimonsaures Antimonoxyd ( $Sb_2O_3$ , Spießglangasche) verwandelt, welches auf dem Herde des Ofens zurückbleibt. Man unterscheidet demnach eine verflüchtigende und eine nicht verflüchtigende Röstarbeit. Auf das erstere, in neuerer Zeit besonders in Aufnahme gekommene Verfahren wird später eingegangen werden.

Die chemischen Vorgänge bei der sog. normalen, nicht verflüchtigenden Röstung sind folgende: das Schwefelantimon wird bei etwa  $350^\circ$  durch den Luftsauerstoff in schweflige Säure und Antimonoxyd verwandelt, das teilweise in Antimonsäure übergeht. Diese verbindet sich mit dem Antimonoxyd zu antimonsaurem Antimonoxyd. Fremde Metalloxyde, die geneigt sind, antimonsaure Salze zu bilden, verwandeln sich in Antimoniate. Eine Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd findet nicht statt. Im Großbetrieb ist eine gute Abröstung des Antimonsulfids sehr schwierig zu erreichen, da sowohl das Schwefelantimon als auch das Antimonoxyd schon bei geringer Hitze schmelzen und, wie oben erwähnt, Antimonglas bilden, wodurch sich die Masse zusammenballt und eine Weiteroxydation des Schwefelantimons verhindert wird. Es ist daher vor allem die Anwendung einer niedrigen Temperatur (nach BIDOU nicht über  $350^\circ$ ) wichtig. Durch ununterbrochenes Rühren sucht man dem Zusammenbacken der gerösteten Massen bis zu einem gewissen Grade entgegenzuwirken. Erst gegen Ende der Operation, wenn schon die Hauptmasse des Oxyds in antimonsaures Antimonoxyd übergegangen ist, darf die Hitze gesteigert werden. Je mehr Gangart das Erz enthält, desto leichter ist die Röstung durchführbar, am schlechtesten röstet sich Antimonium crudum. Auch bei gut geleiteter Röstung ist ein teilweises Aussaigern des Schwefelantimons und die Bildung von Flugstaub nicht zu vermeiden. Die Röstarbeit ist beendet, wenn das Erzpulver im Ofen eine rötliche, beim Erkalten eine aschgraue Farbe zeigt und sich unter dem Krähl sanft anfühlt, ohne sich zusammenzuballen. Bei reinem Antimonglanz und richtig geleiteter Röstung enthält das fertige Röstprodukt hauptsächlich antimonsaures Antimonoxyd, welchem geringe Mengen von Antimonglas und unzersetztem Schwefelantimon beigemengt sind. Bei Anwesenheit fremder Schwefelmetalle und Arsenverbindungen sind auch antimon- und arsensaure Metalloxyde sowie Sulfate vorhanden. Zur Aufnahme des größtenteils aus Antimonoxyd, antimonsaurem Antimonoxyd, Schwefelantimon, Arsenverbindungen und Kohle bestehenden Flugstaubes müssen ausgedehnte Kondensationskanäle an die Öfen angeschlossen werden.

Die Röstung von Antimonglanz zur Erzeugung von antimonsaurem Antimonoxyd erfolgt in Flaminöfen, die als Krähl- oder Fortschauflungsöfen eingerichtet sind. Wie in anderen Röstbetrieben sind auch hier die Fortschauflungsöfen den Krählöfen bezüglich Ökonomie an Brennstoff und Arbeitslöhnen überlegen. Krählöfen standen zu Bouc und Septèmes bei Marseille und in Toscana in Anwendung. Der von WENDT („Antimony Mining and Smelting in Canada“ *E. M.* 16, 387 [1873]) beschriebene Fortschauflungsöfen zu New-Brunswick in Kanada ist bei 13 m Länge 2,3 m breit und hat 10 Arbeitsöffnungen auf jeder langen Seite. In 24 Stunden werden 3 Einsätze von je 300 kg abgeröstet. Das Erz verbleibt 40 Stunden im Ofen. Der Brennstoffaufwand

[illegible]

Verflüchtigende Wirkung. Der Zweck dieser Wirkung ist, wie schon erwähnt, das Antimon als Oxyd bei beschrankten Leitvermögen und höherer Temperatur zu verflüchtigen. Bei Gegenwart von Wasserdampf verbindet sich die Bildung des Antimonsulfids unter gleichzeitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff. Nach Wass. bildet das verflüchtigte Antimonwasser folgende Schritte: 1. Die Trennung des Arsens vom Antimon infolge des Vordringens des Arsensulfids nachfolgendes zu ein Antimonsoxyd. 2. Der Chlor- und Silbergehalt des Erzes wirkt in das Rückbleiben. 3. Es ist möglich, mit dem Antimon zu verfahren, wenn man es in ein Antimonsoxyd mit Carbon zu verfahren. 4. Bei hohen Antimongehalten ist der Antimonverlust meistens gleich Null. 5. Erzeugnis von Antimonmaterial. 6. Das Antimonmaterial ist zu metallischen Antimon verformt oder direkt zu industriellen Zwecken, z. B. der Darstellung von Farben verwendet werden. Wenn man auch die Angaben Wass. besonders bezüglich der Antimonverluste und der direkten Verwendung in Farben, in manchen Fällen einigen Zweifeln begegnet, so ist es doch mit dem Antimon, als ob in den Hauptodienzuständen Eisenblech und China die verflüchtigende Wirkung des antimonischen Verfahrens zu verdrängen im Stande ist, wie schon erwähnt ist.

Als die modernsten Verfahren zur verflüchtigenden Röstung von Antimonerzen können die von CHATELAIN und HERRSCHMIDT bezeichneten werden, welche wahrscheinlich auch die einzigen sind, die im Großbetrieb zu diesem Zwecke Anwendung gefunden haben. In beiden Verfahren wird das Erz mit dem Brennstoff zusammen in einem Schmelzofen aufgeschmolzen und in diesem bei hoher Temperatur geröstet. Hierbei reagiert das Antimonsulfid aus, wird verflüchtigt und an einer abgegebundenen Kondensationskammer aufgefangen. Die Beschaffenheit des Produktes ist in den verschiedenen Kammern sehr verschieden, doch beträgt 90-95% Gehalt nicht ungewöhnlich am Arsensulfid ist die häufigste Verunreinigung.

<sup>1</sup> *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 5: 390, 1946.

abgesaugt. Auf ihrem Wege werden sie zu verschiedenen anderen Zwecken benutzt, z. B. der Erzeugung von Reduktionsgasen zur Erzeugung von metallischem Antimon, oder von Saigeröfen zur Erzeugung von Antimonium crudum. Ferner dienen sie zur Destillation von Erz mit oder ohne Oxidation und mit oder ohne Wasserdampfzuführung u. a. Die letzte Kondensation erfolgt in rechteckigen Behältern aus Eisenblech, in welchen Wasser zirkuliert und die derart in Kammern eingeschlossen sind, daß die Gase gezwungen werden, die ganze Oberfläche der Behälter zu bestreichen. Die abgekühlten Gase gehen alsdann noch durch eine Filteranlage, welche aus Säcken von grober Baumwolle oder Wolle, von 50–60 cm Durchmesser und 8–11 m Länge, besteht. Die Filteranlage entspricht in ihrer Anordnung den in Bleihütten üblichen Systemen.

Herrenschmidtprozeß: Derselbe ist von WANG im *Min. J.* (F. P. 386107) und in seinem Buche S. 98 beschrieben. Seine Aufzeichnungen stützen sich auf ein persönliches Studium des genannten Verfahrens auf den Werken von HERRENSCHMIDT in Le Genest (Mayenne), Frankreich. Über seine Ergebnisse teilt WANG folgendes mit: Die Ausbeute bei dem HERRENSCHMIDT-Verfahren beträgt nicht weniger als 90% des im Erz enthaltenen Metalls. Bei direkt von der Grube kommenden Erzen mit 10–15% Antimon können 6 t in 24 Stunden mit einem Brennmaterialaufwand von 4–5% Gaskoks oder 6–7% Holzkohle verarbeitet werden. Bei Erzen mit 18–20% Antimon beträgt die tägliche Ofenleistung 4½ t mit einem Brennmaterialaufwand von 5–6% Gaskoks oder 7–8% Holzkohle. Das etwa in der quarzigen Gangart enthaltene Gold wird aus den Rückständen gewonnen. Es sind für jeden Apparat vier Arbeiter in 24 Stunden erforderlich. Ventilatoren und Pumpe benötigen 3 P. S.

Die geeignetste Stückgröße ist 1–4 cm. Der Staub wird ausgesiebt, mit 7–8% Ton agglomiert und die erzeugten Briketts mit dem Erz zusammen aufgegeben. Der Röstofen wird zunächst bis zu einer Höhe von etwa 10 cm über den letzten Roststäben, welche den Boden des Ofens bilden, mit Schlacke beschickt. Hierauf bringt man Holz und Holzkohle in einer gleichfalls 10 cm hohen

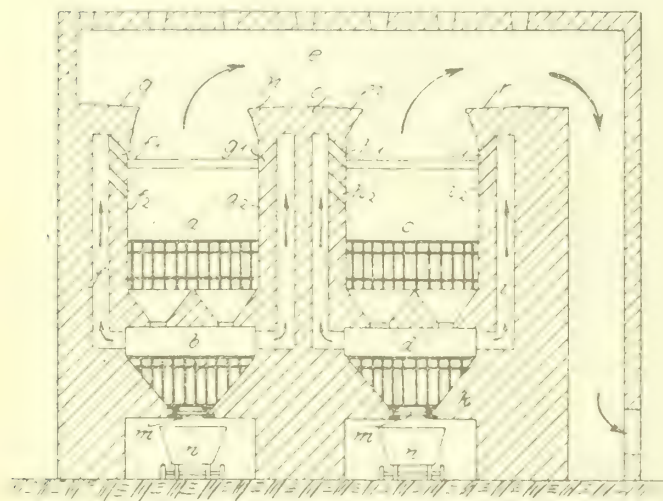


Abb. 158.

stoff in den Röstofen *a* aufgegeben, dessen Boden durch symmetrisch angeordnete Roststäbe (*b*) gebildet wird. Das flüchtige Antimonoxyd wird durch zwei Ventilatoren (*h*) in die Kondensationskammern *d* befördert. Letztere sind untereinander durch die Rohre *e* verbunden, die, um die Kühlfläche zu vergrößern und die Reibung der Gase zu vermehren, als Wellen- oder Rippenrohre konstruiert sind. Die letzten Reste von Oxyd sollen durch einen Wasserschauer im Koksturm ausgeschieden werden. Die Zuführung des Wassers erfolgt durch die Rohre *j* und die Verteilung durch den Kippapparat *k*. Der Röstofen ist teils aus Ziegeln, teils aus eisernen Gußstücken aufgebaut. Die Kondensationskammern bestehen aus Gußeisen, die Kokstürme aus Holz. Die Länge einer einzelnen Kondensationskammer ist 1 m. Das bei WANGS Versuchen verarbeitete Erz enthielt 19,5% Antimon, das Oxyd der ersten Kondensationskammer 23% Verunreinigungen. Eine Durchschnittsprobe der in den übrigen Kammern abgesetzten Oxyde wies 0,5% Verunreinigungen auf. In der Praxis ist das HERRENSCHMIDT-Verfahren außer auf den eigenen Werken HERRENSCHMIDTS auf der Hütte der Wah Chang-Gruben- und Hüttengesellschaft in Changsa in Betrieb. Das produzierte regulinische Antimon soll angeblich 99,95% Antimon und nur Spuren von Arsen enthalten.

Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß zwischen CHATHILLON und HERRENSCHMIDT Differenzen bezüglich der Priorität ihrer Verfahren bestanden haben und daß ferner von G. PAUTRAT in der *Rev. de Ch. ind.* November 1908 Bedenken gegen die letztgenannten Verfahren erhoben sind. PAUTRAT behauptet, daß bei den modernen Verflüchtigungsmethoden die zur Erzeugung des Antimonoxys bestgeeignete Temperatur von 350–400° häufig sehr stark überschritten

Lage ein. Sobald das Brennmaterial entzündet und in volles Feuer gekommen ist, werden wiederum 300 kg alter Schlacke, mit 6% Holzkohle gemischt, aufgegeben und endlich, wenn der Ofen heiß ist, 50 kg Erz (mit etwa 15–20% Antimon) mit 2 kg Holzkohle gemischt. Mit dieser Beschickung fährt man fort, bis der Ofen 30 cm unter dem oberen Rand gefüllt ist. Alsdann geht der Betrieb gleichmäßig weiter, indem man, je nach der Geschwindigkeit der Ventilatoren (1200–1400 Umdrehungen in der Minute) alle 12–15 Minuten eine neue Charge aufgibt, während die Rückstände dementsprechend entfernt werden. Die Temperatur soll 400° nicht übersteigen. Eine HERRENSCHMIDT'sche Antimonverflüchtigungsanlage zeigen die beistehenden Abb. 159–161, in welchen Abb. 159 einen Längsschnitt durch den Apparat, Abb. 161 einen Querschnitt nach der Linie *a-b* und Abb. 160 einen Querschnitt nach *c, d, e, f* darstellt. Das zerkleinerte Erz wird mit der vorgeschriebenen Menge Brenn-



**Reduktion der Oxyde:** Da bei einer Reduktion der Oxyde durch Kohle allein ein starke Verflüchtigung des Antimons eintritt und auch aus dem im Röstgut verbliebenen Schwefelantimon das Antimon nicht abgeschieden wird, gibt man ein Fluß- und Deckmittel zu, um das Metall vor Verflüchtigung zu schützen und der Schlacke die nötige Leichtflüssigkeit zu verleihen. Man wählt hierzu ein Material, welches gleichzeitig eine Refinement des Metalls bewirkt, wie Soda, Glaubersalz u. s. w. Die Reduktion erfolgt in Flammöfen, Schächtofen oder Tiegeln.

a) Die Reduktion in Flammöfen ist einfach und leicht kontrollierbar, aber mit einem beträchtlichen Antimonverlust verbunden, sie steht daher bei reichen Erzen und billigem rohen Brennmaterial in Anwendung. Der Metallverlust beträgt mindestens 12% und soll nach HELMHACKER zuweilen auf 30–40% steigen. Öfen dieser Art standen in Bouc und Septèmes, Siena und Neu-Braunschweig in Anwendung.

In Bouc und Septèmes wurde das Röstgut mit rohem oxydischen Erz und Flugstaub gemengt in Chargen von 180–250 kg unter Zuschlag von 100–150 kg Schlacken von derselben Arbeit und 30–35 kg Kohlenklein durch eine Öffnung im Gewölbe in den mit tiefer Mulde zugestellten Schmelzofen, u. zw. in Mengen von je 20 kg nach und nach in die vorher in den Herd eingeschmolzenen Zuschläge eingetragen, welche aus 40–50 kg Kochsalz, Soda oder Glaubersalz bestanden; alle Viertel-

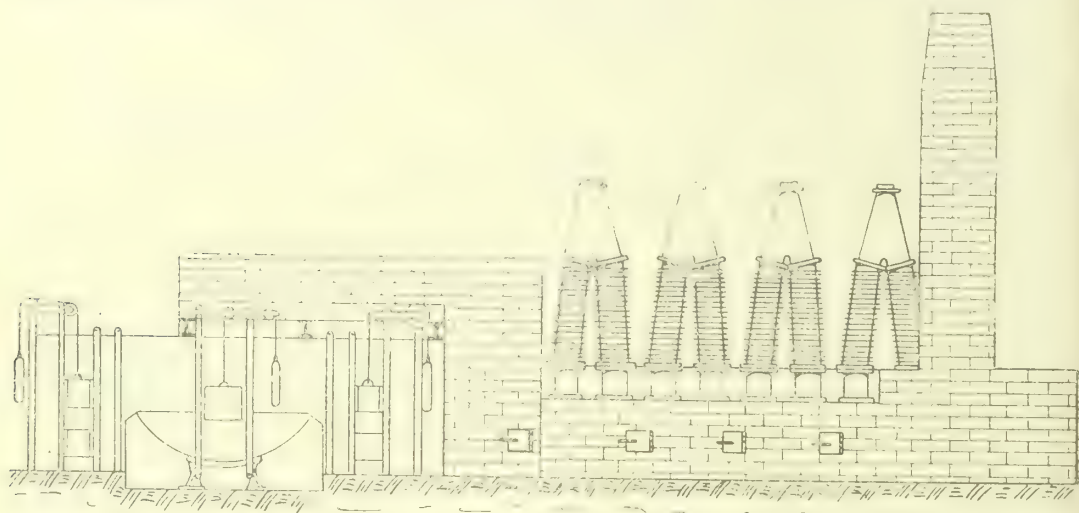


Abb. 164.

stunden wurde eine neue Partie nachgesetzt, wobei beständig gerührt wurde. Der Schaum wurde schließlich abgezogen, stark gefeuert und das Metall mit den Schlacken abgestochen. Der ganze Prozeß dauerte 4–6 Stunden, der Brennstoffverbrauch für die Verarbeitung eines Einsatzes betrug 250–300 kg, der Antimonverlust 14–15%.

Die chemischen Vorgänge bei dem Prozeß sind folgende: Oxyde und Oxy-sulfurete werden durch Kohle und Soda reduziert, die Gangarten durch Soda verschlackt. Das Glaubersalz wird zu Schwefelnatrium reduziert, welches einen Teil der fremden Metalle als Schwefelmetalle in die Schlacke führt. Kochsalz wirkt wie Soda und Glaubersalz als Fluß- und Deckmittel und führt die fremden Metalloxyde als Chlorverbindungen in die Schlacke.

In Kanada werden Reduktion und Refinement in einer Operation ausgeführt. Die im Fortschauflungssofen vorgerösteten Erze schmilzt man in Chargen von 250 kg Röstgut, 50 kg Glaubersalz und 37,5 kg hartem Holzkohlenpulver in einem Flammofen von 2,6 m Durchmesser mit Tonherd in etwa 4 Stunden ein und trägt nach dem Abziehen der Schlacke das Material zur Bildung der Raffinierschlacke (12,5 kg Glaubersalz und 5 kg Holzkohle) ein. Es wird darauf stark gefeuert und nach dünnem Fluß Metall und Schlacke in eiserne Formen derart geschöpft, daß eine mindestens 1,5 cm hohe Schlackendecke auf dem Metall steht, um ein vorzeitiges Erstarren des Antimonkönigs zu verhindern. Die etwa 15% enthaltende Schlacke wird mit Eisen im Flammofen oder mit Eisenerzen in niedrigen Schächtofen verschmolzen.

Nach HERRENSCHMIDT kann das durch verflüchtigende Röstung erzeugte Antimonoxyd in folgender Weise reduziert werden: ein gewöhnlicher Flammofen, der nach beistehender Abb. 164<sup>1</sup> mit Kondensationsapparat versehen ist, wird auf Rotglut gebracht und alsdann folgende Charge auf-

<sup>1</sup> Aus WANG, S. 108, Fig. 52.



stark ein. Die Tiegel stehen zu 10–12 in Wind- oder Galeerenöfen. In 24 Stunden sollen 4–5 Einsätze bei 70–80% Kohlenverbrauch verarbeitet werden.

Nach MEUNIER (*F. P.* 392169) wird das Antimonoxyd zum Zwecke der Reduktion mit 10–15% Holzkohle oder Anthrazit, 2–5% eines Flußmittels (Soda) und 12–15% Wasser gemischt und die Mischung maschinell brikkettiert. Die erzeugten Brickets werden in einem gußeisernen Tiegel oder im Flammofen in noch feuchtem Zustande geschmolzen. Der letztere Umstand mildert nach Angabe des Patentinhabers die Heftigkeit der Reaktion und setzt gleichzeitig die Dauer derselben auf die Hälfte herab. Nachdem die gebildete Schlackenschicht entfernt ist, setzt man eine Mischung von 90% Antimonoxyd und 10% Soda zu, welche eine Decke über dem Antimon bildet, und gießt schließlich den Tiegelinhalt in eine Form aus.

## 2. Niederschlagsarbeit.

Sie ist nur für reiche Erze und Antimonium crudum anwendbar. Als Niederschlagsmittel dient metallisches Eisen, das dem Schwefelantimon seinen Schwefel bei verhältnismäßig niedriger Temperatur entzieht. Da die Trennung des Schwefeleisens von dem metallischen Antimon wegen ihres ähnlichen spez. Gew. schwierig ist, gibt man der Schlacke durch Zusatz von Schwefelalkali (Glaubersalz und Kohle) eine leichtflüssige Beschaffenheit und ein geringes spez. Gew. In England verwendet man anstatt Natriumsulfat und Kohle gewöhnliches Kochsalz. In der Regel wird das Eisen in Form von Drehspähnen, Hobelspähnen oder Weißblechabfällen zugeschlagen. Erfahrungsgemäß sollen bei einem Zusatz von 10% Glaubersalz und 2–3% Kohle auf 100 T. Schwefelantimon etwa 42–44 T. Eisen genommen werden. Diese Menge ist bei blei- und arsenhaltigen Erzen nicht zu überschreiten, weil sonst auch diese Körper reduziert werden. In England, wo man blei- und arsenfreie Erze verhüttet, verwendet man jedoch Eisen im Überschuß. Infolge des durch Verflüchtigung und Verschlackung verursachten Antimonverlustes beträgt die Ausbeute nach KARSTEN 64%, nach BERTHIER 65–67% gegen eine theoretische Ausbeute von 71,5%. Das Verfahren wird vorwiegend in Tiegeln durchgeführt, wie in England, Ungarn und anderen Plätzen.

Beim englischen Prozeß (*Min. Ind.* 1892, 23; *J. Ch. I.* 30. Januar 1892; *E. M.* 12. März 1892) werden Erze mit 50–55% Antimongehalt in Graphittiegeln mit überschüssigem Eisen auf eisenhaltiges Antimon verschmolzen, wobei das ganze Antimon aus dem Erz ausgebracht wird. Aus dem so gewonnenen Antimon wird das Eisen durch Schmelzen mit Schwefelantimon als Schwefeleisen abgeschieden und das eisenfreie Antimon raffiniert.

Die, wie früher erwähnt, blei- und arsenfreien Erze werden auf Haselnußgröße zerkleinert. Die Tiegel stehen in Flammöfen von 10459 mm Länge (einschließlich der Feuerungen) und 2235 mm Breite. Die Befuerung des Ofens erfolgt durch je einen Rost an den beiden kurzen Seiten des Ofens. Die Feuer gases ziehen von hier zur Mitte und treten durch einen gemeinschaftlichen Kanal aus. Der Ofen hat ein niedriges Gewölbe mit 42 durch Deckel verschließbaren Öffnungen (21 an jeder langen Seite) zum Einsetzen und Herausnehmen der Tiegel. Außerdem sind noch an jedem Ende des Ofens zwei Öffnungen im Gewölbe zum Entschlacken der Roste vorgesehen. Die Seiten und das Gewölbe des Ofens sind mit Gußeisenplatten bedeckt. Das zunächst den Feuerungen stehende Tiegelpaar dient zum Raffinieren des Rohmetalls. Die Charge für jeden Tiegel besteht bei etwa 50%igen Erzen aus 19 kg Erz, 7½ kg schmiedeeisernen Abfällen, 1,8 kg gewöhnlichem Kochsalz und 1 kg Gekratz von der nächsten oder dem gleichen Gewicht Schlacke von derselben Arbeit. Als Eisenzuschlag bevorzugt man Weißblechabfälle und glaubt, daß die kleinen dadurch eingeführten Spuren Zinn auf das Antimon günstig einwirken. Das Weißblech wird zu einem Ball zusammengeschlagen, welcher groß genug ist, um den obern Teil des Tiegels lose zu schließen. Solch ein Ball wiegt ungefähr 6 kg. Der Rest des Eisens wird in Form von Dreh- und Bohrspänen mit dem Erz und Salz gemischt aufgegeben, worauf der Weißblechball als Deckel kommt. Im Durchschnit können in zwölfstündiger Schicht vier Schmelzungen in jedem Tiegel durchgeführt werden. Nach beendigtem Schmelzen gießt man den Tiegelinhalt in konische Formen aus Gußeisen und schlägt nach dem Erkalten die Schlacke von dem Metallkern. Die mit dem Ausdruck „single“ bezeichneten Könige enthalten 91,63% Sb, 7,23% Fe, 0,82% S und 0,32% unlösliche Substanz. Da zum vollständigen Ausbringen von Antimon ein Überschuß an Eisen gegeben wurde, besteht die nachfolgende Operation in der Entfernung des Eisens, welche durch Schmelzen des Königs mit einer geringen Menge ausgesaigerten Schwefelantimons erreicht wird. Hierbei reduziert das Eisen des Antimonkönigs aus dem Antimonsulfid metallisches Antimon, wobei es selber in Schwefeleisen (Stein) übergeführt wird. Als Flußmittel setzt man Kochsalz zu. Die Charge besteht aus 38 kg zerschlagenem Antimonkönig, 3–3,6 kg gesaigerten Schwefelantimons und 1,8 kg Salz. Die Schmelzung muß genau überwacht und Metall und Sulfid

[illegible]

Die englische Niederschlagsarbeit in Tiegeln ist umständlich und teuer. Erst in den Erzen vorhandenes Gold und Silber geht teilweise in den Flatz, teilweise in den Antimonregulus und wird daher dem Verkäufer meistens nicht bezahlt. Die hauptsächlichsten Nachteile aber sind die schnelle Zerstörung der Tiegel, die Metallverflüchtigung in dem ersten Stadium des Prozesses, der große Arbeitsaufwand und die im Verhältnis zur Produktion große Anlage. Auch die durch die Unreinheit des ersten Produktes bedingte kostspielige Nacharbeit bildet einen unverkennbaren Mangel des Verfahrens.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß zu Magurka in Ungarn gleichfalls die Niederschlagsarbeit in Gefäßen mit Tiegeln ausgeführt worden ist. Man schmolz dort 9–10 kg Antimonium crudum mit Zuschlägen von Eisen, Holzkohle und Pfannenstein. Zur Erzeugung von Verkaufsware war zweimaliges Schmelzen erforderlich.

Niederschlagsarbeit in Flammöfen. Zu Linz, Schleiz und Alais arbeitete man in Flammöfen, die in der Mitte der Sohle mit einer verschließbaren Röhre zum Abfluß des Metalls versehen waren. Derartige Öfen müssen ausgedehnte Kondensationsvorrichtungen und eine sehr dicke Herdsohle besitzen.

Eine besondere Ausbildung hat die Niederschlagsartest in Flammöfen in England erhalten, so daß das Verfahren gleichfalls als „Englischer Prozeß“ bezeichnet wird (*Min. Ind.* 1906, 47).

Derselbe besteht darin, das Antimonerz durch einen Trichter in ein Gefäß mit Schwefelsäure und Eisen (Stein) von hoher Temperatur hineinfallen zu lassen, wodurch ein intensiver Feuerstrahl entsteht und die Erzkörner in Eisen verwandelt werden. Das Antimonerz wird in kleinen Anteilen zugegeben, wie man durch Schmelzen der Erzkörner beim Erhitzen in einem kleinen Vorwärmer des Erzes und des Zugs (wie es bei der Erzeugung von Eisen geschähe) durch Bildung einer Schutzdecke von Schwefel und durch rasches Verarbeiten der Charge selbst zu vermeiden sucht. Die weitere Verfeinerung des Erzes besteht darin, das Bad mit einem Eisenerz und einem kleinen Mengen Antimonerz zu versetzen. Dieses wird mit der Erzkörner zusammengeführt, die aus dem Vorwärmer in das Antimonsulfidbad hineingefallen, um die Antimonerzkörner zu verfeinern. Das Bad ist von einem Eisenerz und einem kleinen Mengen Antimonerz gesättigt, und die Erzkörner werden mit dem Eisenerz und dem Antimonerz zusammengeführt, um die Antimonerzkörner zu verfeinern. Ein Teil des Eisenerzes wird in der Erzkörner und Antimonerz zusammengeführt, um die Antimonerzkörner zu verfeinern. Ein Teil des Eisenerzes wird in der Erzkörner und Antimonerz zusammengeführt, um die Antimonerzkörner zu verfeinern.

[illegible]

Die Verhüttung der reichen Erze erfolgt nach dem Niederschlagsverfahren in dem in Abb. 10 (Min. Ind. 1907) dargestellten Flammofen. Dieser hat eine Gesamtlänge von 8 oder 9 m und eine Breite von 1,25 m; die Höhe des Gewölbes über dem Herde beträgt 1,6–1,7 m. Der Ofen besteht aus der Feuerung *A*, dem Herde *B* und den Kondensationskanälen *C*, *D* und *E*, deren Nutzen indessen gering ist, da sich bei der im Ofen herrschenden Temperatur nur wenig Oxyd in ihnen absetzt. Zur Ausführung des Verfahrens wird der vorgewärmte Herd zunächst mit Schlacke und Soda beschickt. Hierauf gibt man das reiche Erz mit dem nötigen Zuschlag von Soda zu und schmilzt das ganze unter Umrühren ein. Die beim Einschmelzen sich bildende Schlacke, welche die quarzige Gangart und andere Verunreinigungen enthält, wird abgezogen. Sobald die Oberfläche des Bades klar ist, wird Eisen in Form von Weißblechabfällen, von denen man das bleihaltige Lot sorgfältig entfernt hat, zugegeben und eingerührt, worauf die Tür geschlossen und neu gefeuert wird. Hierbei setzt sich das abgeschiedene Antimon auf dem Boden des Herdes unter dem gleichzeitig gebildeten Stein ab. Die Operation wird fortgesetzt, bis die Oberfläche des Bades dem Niveau der Arbeitstür genügend nah ist, worauf der kontinuierliche Betrieb beginnt. Es wird hierbei, sobald nach jedesmaligem Zusatz von Eisen die Reaktion beendet ist, der Stein in einen eisernen Topf ausgekellt. Hierauf feuert man wieder und schöpft schließlich das Antimon mittels Kelle aus und gießt es in Formen. Es werden jedesmal 300–350 kg entfernt. Die gesamte Operation, Einrühren von Erz, Abziehen der Schlacke, Einrühren von Eisen, Ausschöpfen des Steines und Ausgießen des rohen Antimons erfordert 3 Stunden, eine Ofenkampagne dauert bei gut gebauten Ofen 5–6 Monate. Die normale Charge besteht aus 450 kg Stückerz, 150 kg Feinerz, 20 kg Schlacke der zweiten Schmelzung und 240 kg Eisenabfällen. Das Rohantimon, das hauptsächlich durch Eisen verunreinigt ist, zeigt krystallinische Struktur. Bei schlechtem Arbeiten kann das Antimon 4–5% Eisen enthalten und ist dann fein krystallinisch. Bei sorgfältiger Arbeit ist das Antimon außerordentlich grob krystallinisch und enthält nicht mehr als 1–2% Eisen. Eine Durchschnittsanalyse ergab 2,75% Fe, 1,95 S, 0,54 As, 0,22 Pb, 0,12 SiO<sub>2</sub> und

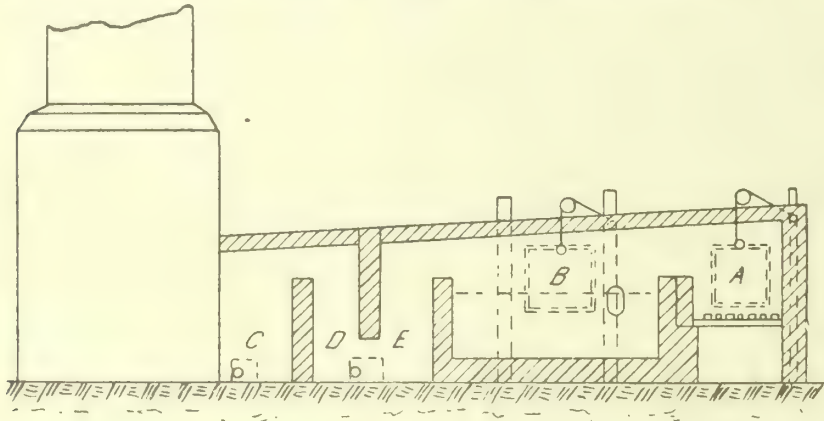


Abb. 165.

*A* Feuerung; *B* Herd; *C D E* Kondensationskanäle.

94,42 Sb Die Schlacken der ersten Schmelzung sollen nicht über 1–2% Antimon enthalten. Der Stein enthält im Durchschnitt 6–7%, gelegentlich auch 10–12%. Beide Abfallprodukte werden abgesetzt. Das Rohantimon wird behufs Raffination einer zweiten Schmelzung in einem zweiten, aber kleineren Ofen gleicher Konstruktion unterworfen.

Niederschlagsarbeit in Schachtofen ist über das Versuchsstadium nicht herausgekommen.

### 3. Besondere Verfahren zur Darstellung von metallischem Antimon.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß vorgeschlagen ist, den neuerdings im Bleihüttenwesen so zu Ehren gekommenen Konverter auch in Antimonthütten zu verwenden. GERMOT (*Min. Ind.* 1908, 48. — *Rev. Ch.* Oktober 1908) will Sulfiderze durch Einblasen von Luft in metallisches Antimon und ein sublimiertes Sulfid oder Antimonoxyd oder Oxydsulfid verwandeln, welches letztere für sich oder als Rohmaterial für die Darstellung von metallischem Antimon verwendet werden sollen. Zu diesem Zwecke soll das Antimonsulfid in einem Konverter eingeschmolzen und darauf Wind in die geschmolzene Masse eingeblasen werden. Der Sauerstoff der Luft verbrennt den Schwefel des Erzes zu schwefliger Säure unter Ausscheidung von metallischem Antimon. Die gebildete schweflige Säure entweicht zusammen mit den Dämpfen des Antimonsulfids. Durch Einwirkung des Luftstroms auf den Rauch werden je nach der Menge der

zugeführten Luft Oxydsulfid und Antimonoxysulfid erzeugt. Übrigens ist die Verflüchtigung von Antimon aus Erzen schon von F. Houtoussin, dem Erfinder des Bleiwasserkohlens, 1901 patentiert und in Italien im großen ausgeführt worden.

An anderen besonderen Verfahren, so noch angeführt die Gewinnung von Antimon aus durch Amalgamation entleibter Speise zu Stephauslaute in Ungarn durch Verschmelzen mit Kiesen in Schachtöfen sowie endlich das von Houtoussin vorgeschlagene Extrahieren von Gold aus Antimonerzen. Dieser letztere Prozeß gründet sich auf den Umstand, daß beim Zusammenschmelzen von Antimonosulfid mit metallischem Antimon das im Sulfid enthaltene Gold in das Metall übergeht. Die direkte Anwendung des Metalls kann vermieden werden, wenn man Antimonosulfid und Antimonoxysulfid zusammen mit Kohle verschmilzt. Das bei der Reaktion gebildete Antimon nimmt das Gold des Sulfids auf.

Die bei der Gewinnung des Antimons fallenden Erzeugnisse sind Sintererz, Schlacken, Schlacken, Raffinierschlacken und Flugschlack. Sie werden bei genügendem Antimongehalt der Schmelzbeschickung zugekühlt, die Sintererzstücke mindestens einmal nach vorgängiger Röstung. Der Flugschlack wird eventl. vor dem Schmelzen mit Kalk eingebunden.

#### 4. Raffination des Rohantimons.

Das Rohantimon enthält wechselnde Mengen von Verunreinigungen, hauptsächlich Eisen, Schwefel, Kupfer und Arsen, wie die nachstehenden Analysen zeigen.

Antimon	94,5	84	97,3	95,7	99,7
Schwefel	—	5	0,2	0,75	1,00
Eisen	3, —	10	1,1	—	—
Kupfer	—	—	—	—	1,00
Arsen	0,25	1	0,1	0,25	0,75

1 und 2 in Flammenfärbung durch Zinn aus Eisenblei erzeugt, nach Houtoussin. 3 und 4 in Krummer aus oxydierter Erze erhalten, nach Houtoussin. 5 Rohantimon aus Verflüchtigung des Erzes bei 500°C.

Von den Verunreinigungen des Antimons läßt sich der Schwefel und das Arsen durch Verschmelzen mit Soda entfernen, wobei letzteres als arsenreiches Natrium verschlackt wird. Kupfer und Eisen können durch Verschmelzen mit Soda und Schwefelantimon oder durch Glaubersalz und Kohle in Schwefelmetall verwandelt werden, die durch gleichzeitigen Zusatz von Soda eine schmelzfähige Schlacke liefern. Auch durch chlorierendes Rösten mit Chlornatrium oder Magnesiumchlorid läßt sich eine Reinigung erzielen, jedoch ist diese mit großen Antimonverlusten verknüpft.

Durch die genannten Mittel wird indessen das zureichen auch im Antimon vorkommende Blei nicht entfernt, da Bleioxyd und Schwefelblei durch Antimon wieder unter Bildung von metallischem Blei zersetzt werden. Nach dem Vorschlag von Houtoussin läßt sich das Blei vor der Antimongewinnung durch Schmelzen mit 4% Eisen abcheiden, durch wird man versuchen, identische Erze zur Antimondarstellung zu verwenden.

Als Zeichen der Reinheit des Antimons betrachten man, wie wiederholt erwähnt, die Bildung farbenkühnlicher Zeichnungen (Antimonstern) auf der Oberfläche des Gießstückes, welche einerseits nur entstehen, wenn das Antimon genügend rein ist, andererseits nur, wenn es unter einer Schlackendecke steht und Erschütterungen derselben vermieden werden. Es ist auch darauf zu achten, daß keine

unzersetzte Soda oder Pottasche in unmittelbare Berührung mit der Oberfläche des Antimons kommt. Das Raffinieren erfolgt in Tiegeln oder Flammöfen. Das letztere Verfahren ist naturgemäß billiger, dürfte aber mit größeren Verlusten verbunden sein.

Die Raffination in Tiegeln erfolgt im englischen Tiegelverfahren in unmittelbarem Anschluß an die Darstellung von Rohantimon. Zu diesem Zwecke wird der von der Schlacke besonders sorgfältig gereinigte König in Stücke zerschlagen und in Einsätzen von 38 *kg* in den der Feuerung zunächst stehenden Tiegeln des früher erwähnten Ofens eingeschmolzen und beim beginnenden Schmelzen etwa 3,6 *kg* des Zuschlages (3 T. Pottasche oder Soda und 2 T. Antimonium crudum) zugegeben. Die Charge wird nach dem Einschmelzen einmal mit einer eisernen Stange umgerührt und dann ausgegossen. Der Zuschlag wird durch Zusatz von Pottasche regeneriert und alsdann wieder verwendet. Die Antimonstücke müssen von dem Flußmittel vollständig umgeben und eine dünne Schicht zwischen dem Metall und der Form vorhanden sein. Ferner ist dafür Sorge zu tragen, daß die Oberfläche des Antimons auf etwa 6 *mm* Höhe von der Schlacke bedeckt ist. Die an dem Metall haftenden Spuren des Flußmittels werden durch Waschen mit warmem Wasser und etwas Sand beseitigt. Tiegelöfen zum Raffinieren des Antimons standen auch in Septèmes (Frankreich) und Oakland (Kalifornien) in Anwendung.

#### Raffinieren von Rohantimon in Flammöfen.

Nach HELMHACKER (*B. H. Ztg* 1883, 44, 145, 172) hat sich der in Abb. 11 dargestellte Raffinier-

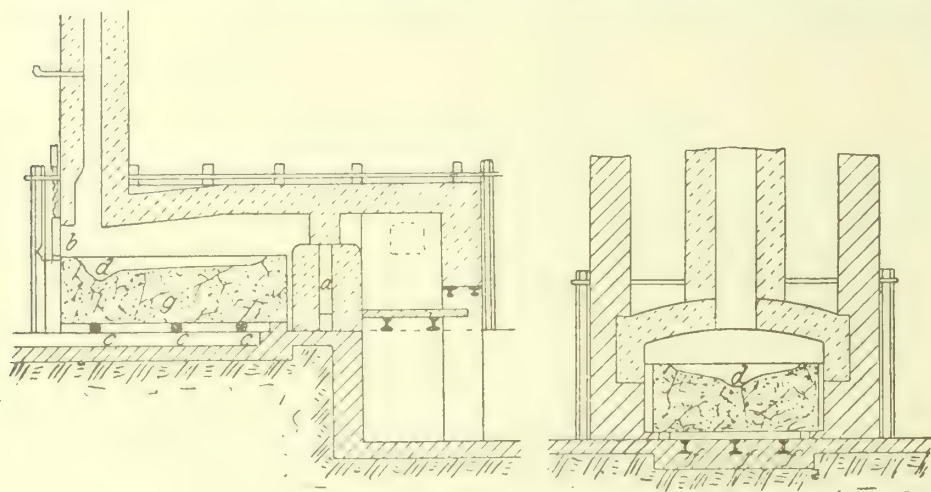


Abb. 166 u. 167.

*a* Feuerkanäle; *b* Arbeitstür; *c* eiserne Walzen; *d* Sumpf; *g* Herd aus Granit.

flammofen von HERING, welcher zu Mieschau in Böhmen zuerst aufgestellt wurde, gut bewährt. Der aus einem Granitblock *g* bestehende muldenförmige, ovale, nach dem Fuchs zu geneigte Herd ist mit einem Sumpf *d* versehen; er ruht auf drei eisernen Walzen *c*, die wiederum auf Eisenschienen (*f*) aufliegen. Die Feuerbrücke ist mit senkrechten Kanälen (*a*) zum Vorwärmen der Verbrennungsluft versehen, die über der Feuerbrücke zu den vom Rost aufsteigenden Flammgasen tritt. Die Arbeitstür *b* liegt der Feuerbrücke gegenüber. Bei neueren Ofen hat man diese Tür durch zwei an den langen Seiten des Ofens in der Nähe des Fuchses sich gegenüberliegende Arbeitsöffnungen ersetzt, von denen die eine zum Eintragen des Rohregulus und zum Ausschöpfen des Raffinats, die andere zum Ausziehen der Schlacke dient. Wo ein Granitherd nicht zu haben ist, wendet man in einen Eisenkasten eingestampfte Herde aus Schamotte oder Ton an, die aber leichter von den Alkalien zertreten werden. Der Eisenkasten soll Antimonverluste durch Durchsickern verhindern.

Bei unreinem Rohmetall raffiniert man mit Soda und Antimonglas, bei weniger verunreinigtem nur mit Antimonglas. Behufs Raffination trägt man nach HELMHACKER 600–700 *kg* Rohantimon in den rotglühenden Ofen ein, wobei sich Dämpfe von arseniger Saure und Antimonoxyd bilden. Zu dem geschmolzenen Rohmetall fügt man je nach der Reinheit 3–7% Soda mit Holzkohlenstaub gemengt und steigert die Hitze bis zur Rotglut, wobei die geschmolzene Soda eine schützende Decke über dem Antimon gibt. Sobald die Schlacke dickflüssig geworden ist, wird sie langsam durch die Arbeitsöffnung abgezogen, und man fügt zur Entfernung der letzten Reste Eisen und Schwefel Antimonglas in Gestalt von 3% Antimonium crudum und 1½% Antimonoxyd oder antimon-saurem Antimonoxyd hinzu, dann nach dem Eintritt des Schmelzens 4½% Pottasche oder kohlen-saures Kaliumnatrium. Nach etwa ¼ Stunde schöpft man das Metall mit einem eisernen Löffel in eine eiserne Form derart aus, daß nebst dem Metall noch eine 1–3 *cm* dicke schützende Antimonglasdecke mit eingefüllt wird. Der Verlust an Flugstaub und durch Verschlacken beträgt 20–30%. In 24 Stunden werden 2–3 Chargen von 600–700 *kg* Regulus mit einem Aufwand von 600 *kg* Steinkohle raffiniert. Die zuletzt erhaltene sog. Sternschlacke mit 20–60% Antimon wird gewöhn-

bei noch etwas beim Raffinieren verbleibt. Die größere Verunreinigung wird im Grunde mit der sonst salzsauren Salzsäurelösung beim Erhitzen verflüchtigt. Deshalb werden Lösungen der Antimonin in Chlorwasser an auf 100°C erh. 1000–6000 angewandt. Das Antimonerzeug wird durch Erhitzen salzsauren Antimon in ammoniakalischer, mit 10–15% Salzsäure verdünnter Ammoniak-Lösung erschlossen.

	1	2	3	4	5	6
Antimon	98,77	98,74	98,011	98,98	98,91	98,23
Kupfer	0,34	0,021	0,064	0,01	0,02	0,05
Eisen	0,54	0,144	0,094	0,27	0,26	0,26
Wax	—	0,015	0,012	0,54	0,74	0,71
Arzen	—	0,074	0,035	0,08	0,28	0,24
Wismut	0,36	—	—	—	—	—
Schwefel	—	0,064	0,064	0,07	0,11	0,11
Wasser	—	—	—	—	—	—
Nickel	—	0,011	0,005	—	—	—

Nr. 1 vom Eipbacher Antimon v. Langen nach Hoyer, 2 und 3 aus Kärntener Antimon, GARNETT und BLAIR, 4, 5 und 6 Schmelzerzeugnisse aus der kaiserliche Wärend in Wien nach Hoyer.

## II. Antimongewinnung auf nassem Wege.

Die Gewinnung von Antimon aus einem Erze und ungeschmolzenen hat, wie früher erwähnt, keine Anwendung gefunden. Folgende Vorschläge sind erwähnt:

HARTEMAN, behandelt die hier genannte Erz mit warmer Salzsäure. Die Lösung wird mit Kalk neutralisiert und das Antimon mit Zink oder Eisen ausgefällt. Die Fällungslösung wird durch Erhitzen mit Ammoniaklösung, welche mit Wasser angesäuert und mit einem Teil Bromat in Lösung gelöst, weiter verarbeitet.

THOMAS schlägt für die Behandlung von Kupfererzschmelzen folgende Vorgehensweise vor. Das in salzsaure Lösung mit Wasser versetzte Antimon wird mit Ammoniak fällungsfähig gemacht, wobei auch ein Teil Ammoniak der Kupfererzschmelze zugegeben werden kann. Die Fällungslösung wird weiter verarbeitet.

Dr. W. FRIEDRICH behandelt gold- und silberhaltige Antimonerze mit einer warmen Lösung von Calciumnitrat, welche aus Antimon als basisch in Lösung gelöst, mit Ammoniak-Lösung und einem Teil Wasser versetzt. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird.

Nach dem HAY-ANTIMON-Verfahren wird das Antimonerzeug mit einer warmen Lösung von Natriumsulfat bei 100°C behandelt, und aus der klaren Lösung das Antimon als basisch durch Erhitzen ausgefällt.

THOMAS schlägt, daß die Lösung eines Antimonerzeugnisses mit Ammoniak und einem Teil Wasser versetzt wird, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird.

Die Gewinnung des Antimon auf elektrolytischen Wege. THOMAS schlägt eine Vorrichtung zur Gewinnung des Antimon aus einem Erze vor, wobei eine warme Salzsäure-Lösung des Erzes verwendet wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird.

Das Verfahren des FRIEDRICH wird auch bei der Gewinnung von Antimonerzeugnissen angewandt. In einem geschlossenen Gefäß wird eine warme Salzsäure-Lösung des Erzes verwendet. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird. Die Lösung wird weiter mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung weiter mit Ammoniak versetzt wird.

## Antimon.

werden, die als Kathode dienen, als Anoden sind Bleiplatten vorgesehen. Die zur Zersetzung erforderliche Stromspannung für jede Zelle soll 2–2½ Volt bei einer Stromdichte von 40–50 Ampère pro *qm* betragen. Eine Anlage nach BORCHERS zur Gewinnung von 300–400 *kg* Antimon aus armen Erzen mit weniger als 10% Antimon bei zwölfstündigem Betriebe ist in der BORCHERSschen Elektrometallurgie 1903, S. 488 ff. beschrieben und auch von SCHNABEL in seiner Metallhüttenkunde ausführlich dargestellt.

KOEPP & CO. schlägt vor, sulfidische Antimonerze mit Eisenchlorid zu behandeln nach der Gleichung  $6FeCl_3 + Sb_2S_3 \rightarrow 6FeCl_2 + 2SbCl_3 + 3S$ . Die Lösung soll bei 50° zwischen Bleiplatten elektrolysiert werden, wobei das Antimon an der Kathode ausgefällt wird, während sich an der Anode Eisenchlorid bildet.

Nach einem der Firma SIEMENS & HALSKE patentierten Verfahren sollen Antimon-, bzw. Arsensulfide in Alkalisulphydraten gelöst und den Kathodenzellen eines Elektrolysierapparates zugeführt werden, während an den Anoden behufs Chlorgewinnung eine Alkalichloridlösung gehalten wird.

Nach einem anderen Verfahren von SIEMENS & HALSKE, das später von ENGELHARDT und NETTEL modifiziert wurde, werden Antimonsulfide mit den Sulphydraten von Barium, Strontium, Calcium oder Magnesium behandelt. Bei der elektrolytischen Ausfällung des Antimons werden die Sulphydrate rückgebildet.

Auf der Hütte von Cassagnac wurde nach einem Verfahren von IZART & THOMAS das Schwefelantimon der Erze durch Schwefelnatrium in Lösung gebracht. Es wurde unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert. Im Anodenraum befand sich Natronlauge.

Nach BETTS löst saure Eisenchloridlösung Antimonglanz mit Leichtigkeit auf unter Bildung einer Lösung von Eisenchlorür und Antimonchlorür und eines Schwefelrückstandes. Die gewonnene Lösung wird mit Kohlenanoden und mit Kupfer- oder Bleikathoden elektrolysiert, wobei sich *Sb* metallisch ausscheidet und  $FeCl_3$  rückgebildet wird. Letzteres sammelt sich am Boden der Zelle und wird abgezogen, während von oben frische Lauge zugeführt wird. Die Lösung muß stark sauer sein, um das Ausfällen von weißem Antimonoxychlorid zu verhindern. Viel besser als Antimontrichlorid eignen sich für elektrolytische Fällung Antimontrifluoridlösungen, die man durch Lösen gerösteten Erzes in *HF* erhält. Man verwendet dabei Bleikathoden und Bleianoden.

**Verwendung des Antimons.** Die wichtigste Verwendung findet Antimon in der Fabrikation von Legierungen infolge seiner Eigenschaft, die Härte anderer Metalle zu erhöhen, wobei dieselben auch glänzender und spröder werden. Hierhin gehört in erster Linie das Hartblei, d. h. Legierungen von Blei und Antimon, in welchen der Antimongehalt zwischen 10 und 25% schwankt. Legierungen mit mehr als 25% finden wegen zu großer Sprödigkeit keine Benutzung. Wo höhere Härtegrade erzielt werden sollen, als durch Antimon allein erreichbar sind, fügt man neben dem Antimon Zinn (19–20%) sowie event. auch etwas Kupfer hinzu. Das Hartblei dient als Lagermetall an Stelle des kostspieligeren Weißgusses, insbesondere aber auch als Schriftmetall zum Guß von Lettern und anderen Schriftzeichen.

Neben den Blei-Antimonlegierungen sind die Zinn-Antimonlegierungen von besonderer Wichtigkeit, welche man unter die beiden Gruppen: Britanniametall und Weißmetall zu ordnen pflegt. Unter Britanniametall versteht man Zinn-Antimonlegierungen, die zur Herstellung von Hausgeräten, Kaffee- und Teekannen, Löffeln, Dosen u. s. w. dienen. Sie enthalten gewöhnlich 90–92% Zinn, 8–9% Antimon und 0–3% Kupfer. Soll die Legierung nicht gepreßt oder gewalzt, sondern durch Gießen verarbeitet werden, pflegt man etwas mehr Antimon und zur Erleichterung des Gießens etwas Blei zuzusetzen. Werden dagegen die Zinn-Antimonlegierungen als Material für die Herstellung von der Reibung besonders stark ausgesetzten Maschinenteilen, wie Lagerschalen und Stopfbüchsen, verwendet, so bezeichnet man sie als Weiß- oder Antifrikionsmetall. Die Zusammensetzung dieser Legierungen ist sehr verschieden, meistens sind 70–90% Zinn, 8–15% Antimon und 2–10% Kupfer vorhanden, daneben aber auch stark wechselnde Mengen Blei, wodurch Übergänge zu den Hartbleilegierungen entstehen. Während früher die bleireichen Weißmetalle für minderwertig angesehen wurden, werden sie neuerdings bevorzugt.

Über die Verwendung des Antimons zur Herstellung von Farben und Verbindungen s. unter Antimonverbindungen.

**Statistisches.** Die statistischen Quellen für die Antimonproduktion sind sehr unsicher. Zum Teil, wie bei China und Mexiko, sind nur die Exportziffern verfüg-

tas, bei denen häufig nichts angegeben ist, ob es sich um Zingibar oder Antimonium crudum handelt, bei letzterem müßte man die Produktionskosten mit etwa 70% einsetzen. Der für Deutschland angegebenen Mengen sind die Legierungsmengen zugesählt. Andererseits fehlen meistens diejenigen Mengen, die direkt in entsprechende Antimonverbindungen (Antimonäoxyd, Hartblei u. s. w.) eingehen. Der wirtschaftliche Antimonverbrauch fällt ganz. Die beigefügten Tabellen I und II über Antimonproduktionen ab 1901 haben daher nur einen sehr beschränkten Wert. Besonders der Erzeugerfaktoren ist zu bemerken, daß ein großer Teil Antimonlegierungen aus Abfällen der Bleiverhüttung stammt, für die statistische Angaben fehlen.

Als die wichtigsten Produktionszentren für Antimon in ihrer China zu betrachten. Die bedeutendsten Erzeugnisse liegen in der Provinz Hunan, nordwestlich von Hongkong, woselbst heute der Mittelpunkt des Bergbaus bildet. Der Ort wurde auf den Gruben basierend und nach einem kleinen Berg, dem Zentrum des Antimonraums in China, genannt. Im Jahre 1980 wurde in China die Rolle der Staat-Chemikalien- und Hochtechnologie-Produktionen, die heute die Produktion von Antimon-Verfahren separat sind, im Jahre 2011 wurde die ganze Antimonproduktion der Provinz Hunan reduziert. Nach einer Untersuchung mit dem Antimon- und Antimon-Produktion der Provinz Hunan, die Wahl-Chemikalien-Produktion und das Antimon-Produktion von Hunan werden die Wahl-Chemikalien-Produktion und das Antimon-Produktion von Hunan werden. Die Produktion der Provinz Hunan wird gesunken, im Jahre 2011. Man glaubt aber, dass es innerhalb der nächsten Jahre ein 2000% mit der Antimonproduktion werden. Die Erzeugungsfähigkeit der Anlage für Wahl-Chemikalien-Produktion wird gesunken, mit Antimon zu Hunan kommen.

[illegible]

Der ganze Antimonerz besteht aus 20 Teilen in weissen Oxyd, und 80 Theilen einer dergleichen eine unregelmäßige willkürliche. Die französischen Händler bezeichnen die Weissen von Antimonerzen der folgenden Form:

$$p = \frac{1}{2} (1 - \frac{1}{2} \ln 2) \approx 0.20$$

**Journal Abstract**

in der Wert von 1000 kg oder einer anderen festen

<sup>1</sup> — über auf trockenem Wege ermittelte Antimoninhalt.

aus der Welt des Anwesendens in Paris auf die andere Seite

1. Schuss-Gewehr = Hutmusche auf eine bestimmte Länge gezogen.

Der Schmelzpunkt liegt mit 444,19 K (171°C) im Mittelbereich organ. Z. Der Schmelzwärme waren 40,1 (50,1–50,5) J/mol oder 11–12 kJ/mol (organ. Mittel) zuzurechnen. Für Raumfüllung des Anthracenmoleküls gilt Wasser folgendermaßen:

[illegible]

# Antimon. – Antimonverbindungen.

## Produktion von Antimonerz.

Jahr	China <i>a</i>	Frankreich	Mexiko <i>a</i>	Osterreich	Ungarn	Italien	Spanien	Portugal
1901	—	9867	5103	126	323	8818	10	—
1902	—	9715	1280	18	748	6116	67	68
1903	—	12380	7302	41	205	6927	42	83
1904	—	9065	81	103	1080	5712	245	31
1905	—	12543	57	1673	949	5083	77	84
1906	—	18567	178	1071	1807	5704	180	481
1907	—	24000	681	910	2035	7892	205	383
1908	544	26026	36	193	1316	2821	124	76
1909	776	28105	31	450	1971	1077	—	6
1910	6643	28130	6	225	1939	2194	15	25
1911	6986	?	121	—	?	2441	—	—

*a* Export.

## Produktion von Antimon.

Jahr	China <i>a</i>	Frankreich	Deutschland <i>b</i>	Mexiko <i>a</i>	Österreich	Ungarn	Italien	Japan	Neu-Süd-Wales	Vereinigte Staaten <i>c</i>	Staaten <i>d</i>
1901	—	1786	2404	—	114	706	1721	429	90	2235	386
1902	—	1725	3542	1218	24	683	1574	528	58	2904	294
1903	—	2748	3224	2304	14	732	905	434	13	2552	535
1904	—	2116	2774	1694	36	1007	836	321	111	2515	412
1905	3353	2396	2795	1978	90	756	327	190	394	2561	395
1906	3829	3433	2953	2418	—	954	537	627	2490	2358	600
1907	2316	3950	3515	4615	207	841	610	248	9780	2240	657
1908	9356	3850	3596	4046	162	670	345	198	119	2621	836
1909	7937	5444	3841	4115	—	695	59	157	97	2546	732
1910	5762	4640	4969	3730	—	782	—	120	99	2277	—
1911	6812	?	5411	4131	—	600	—	?	168	1783	—

*a* Export, *b* Antimon und Legierungen, *c* in Hartblei, *d* aus Antimonerzen.

## Preise von Antimonmetall für 1000 kg in Mark:

1901 . . . . .	606	1907 . . . . .	1461
1902 . . . . .	573	1908 . . . . .	776
1903 . . . . .	634	1909 . . . . .	736
1904 . . . . .	636	1910 . . . . .	726
1905 . . . . .	995	1911 . . . . .	750
1906 . . . . .	2051	1912 . . . . .	639–666

1901–1902 nach NEUMANN, Londoner Marktpreise; 1903–1911 nach Mineral Industry, New Yorker Marktpreise; 1912 nach *Ch. Ztg.* Hamburger Notierung.

**Literatur.** C. A. U. BALLING, Die Metallhüttenkunde, Berlin 1885. – RICHARD BECK, Lehre von den Erzlagernstätten, Berlin 1909. – GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von Friedheim. Bd. III, Abs. 2, Heidelberg 1908. – BRUNO KERL, Grundriß der Metallhüttenkunde, Leipzig 1881. – BRUNO KERL, Metallurgische Probierkunst, Leipzig 1882. – A. LEDEBUR, Lehrbuch der Mechanisch-Metallurgischen Technologie, Braunschweig 1897. – A. LEDEBUR, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke, Berlin 1898. – LUNGBERL, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1910. – BERNHARD NEUMANN, Die Metalle, Halle a. S. 1904. – H. NISSENSON & W. POHL, Laboratoriumsbuch für Metallhüttenchemiker, Halle a. S. 1907. – KARL SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde, Berlin 1904. – C. STÖLZEL, Die Metallurgie, Braunschweig 1863–1886. – F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig und Wien 1911. – CHUNG-YU-WANG, Antimony 1909. London, Grissin & Co. *O. Bahlsen.*

**Antimonverbindungen.** Hier sind die anorganischen Verbindungen des Antimons, soweit sie ein technisches Interesse haben, abgehandelt worden. Die organischen Antimonsalze sind unter den betreffenden Säuren beschrieben, also z. B. Antimonoxalat unter Oxalsäure, Brechweinstein unter Weinsäure.

Alle Antimonsalze, die man durch Lösen von Antimontrioxyd in Mineralsäure erhält, werden durch Wasser leicht zersetzt und in basische Salze verwandelt. Beständig sind organische Salze und einige wichtige Doppelsalze. Durch konz. Salzsäure z. B. wird das Trioxyd gelöst unter Bildung von Antimontrichlorid  $SbCl_3$ .

Dieses Trichlorid läßt sich ohne Zersetzung in sehr wenig Wasser lösen und, über Schwefelsäure aufbewahrt, kristallisiert dieser Lösung, fügt man aber über kalten Lösung etwas mehr Wasser zu, so scheidet sich bald ein kristallines weißes Niederschlag eines Oxychlorids aus:



Bei Anwesenheit von viel Wasser entsteht neben dem Oxychlorid noch Oxyd, durch Kochen mit sehr viel Wasser schließlich mit Antimonoxyd:



Die Zusammensetzung der gefällten Oxychloride schwankt a. 90, je nachdem mehr oder weniger Wasser in Reaktion getreten ist. Die Nitrate, Phosphate, Sulfate verhalten sich ähnlich. Große Verdünnung und Wärme begünstigen sehr die Hydrolyse.

### 1. Antimonchloride.

a) Antimontrichlorid  $\text{SbCl}_3$  (Speiellgambacher), Schmelzpt.  $-73^\circ$ , Krj.  $223^\circ$ , wurde von BARTOLI VALENTINI zuerst dargestellt und Butyrum antimonii genannt. Man erhält es am besten durch Lösen von Antimontrioxyd in konz. Salzsäure (bei Gegenwart von Spuren Salpetersäure, wodurch die Auflösung wesentlich erleichtert wird), durch Abdampfen des überschüssigen Wassers mit der Säure und Destillation des Rückstandes.

Man kann auch vom natürlich vorkommenden Schwefelantimon ausgehen und dieses direkt mit Salzsäure behandeln, daß nicht alles Schwefelantimon zersetzt wird, wodurch ein arsenfreies Präparat erhalten werden soll.

100 g gepulvertes Orpimentpulver werden mit 500 g einer Salzsäure versetzt und geschüttelt, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Gas entweicht. Dieses wird über Glaswolle oder Asbest vom Schwefel und der Gasen abgetrennt, auf dem Wasserbade eingedampft, event. von ausgeschiedenem Bleichlorid abgetrennt und die klare gelbe Flüssigkeit mit wenig gepulvertem Antimon destilliert. Zuerst geht Salzsäure über, dann erst die Flüssigkeit nach auf  $223^\circ$ , wobei farbloses Antimontrichlorid übergeht, das alsbald kristallinisch erstarrt.

Antimontrichlorid bildet eine weiße kristallinische Masse, ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Alkohol. Es ist stark ätzend und zieht an der Luft begierig Wasser an unter Bildung einer butterähnlichen Masse (Antimonbutter). Durch viel Wasser wird es erst in Algarpulver und dann in Antimonoxyd verwandelt. Die Antimonbutter wird einfacher gewonnen durch Versetzen der konzentrierten, stark eingedampften Lösung von Graupfieglass in Salzsäure mit soviel verdünnter Salzsäure, daß das spez. Gew. 1,34–1,36 beträgt; das Präparat enthält annähernd 93% Antimontrichlorid und dient, gemischt mit 10% Olivenöl, zum Beizen von Eisenwaren, namentlich Gewehrläufen.

b) Algarpulver (basisches Antimonchlorid) führt seinen Namen nach einem italienischen Arzt VIKTOR ALGAROTUS, der es früher als Abführungsmittel verwandte. Jetzt dient es wohl lediglich zur Fabrikation von gewissen Antimonpräparaten, wie Brechwermeln. Es ist das beste Material zur Gewinnung chemisch reiner Antimonverbindungen und wird durch Einwirkung von Wasser auf Antimontrichlorid gewonnen; seine Zusammensetzung kann schwanken, entspricht aber meistens der Formel  $\text{SbOCl}$ .

Für seine Herstellung übergießt man Antimontrichlorid mit der 10fachen Menge kalten Wassers, trennt durch Dekantation und wäscht mit wenig Wasser, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert und mit Ferrocyankalium kein Eisen mehr nachweisbar ist. An Stelle des kalten Antimontrichlorids kann auch die filtrierte Lösung von Graupfieglass in Salzsäure benutzt werden. Es bildet ein weißes amorphes Pulver oder feine glänzende Nadeln, die in Salzsäure und Weinsäure löslich sind. Es wurde früher als weiße Mineralstoffe gebraucht.

## Antimonverbindungen.

darfte aber infolge seines hohen Preises und seiner geringen Deckkraft hierfür nicht mehr benutzt werden.

c) Antimonpentachlorid bildet sich unter Feuererscheinung bei der Einwirkung von Chlor auf Antimonmetall; das Chlor muß im Überschuß eingeleitet werden, da sonst nur Trichlorid entsteht. Zweckmäßiger wird es aber durch Einleiten der berechneten Menge von trockenem Chlor (15,5 g) in verflüssigtes Antimontrichlorid (50 g) hergestellt.

Es bildet eine an der Luft rauchende, farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt, schwerer als Wasser ist und beim Erhitzen sich schon bei 140° in Chlor und Antimontrichlorid zersetzt, aber im Vakuum unzersetzt siedet.  $Kp_{14}$  68°.

Antimonpentachlorid zerfällt leicht in Trichlorid und Chlor und kann daher für organische Substanzen als Chlorierungsmittel oder Chlorüberträger Verwendung finden. In neuerer Zeit ist es für die Herstellung von Flavanthren (s. d.) vorgeschlagen worden.

## 2. Antimonfluoride.

Antimontrifluorid,  $SbF_3$ , kann aus Antimontrioxyd und Flußsäure erhalten werden; die Lösung wird bei ca. 70–90° langsam verdampft, wobei sich tafelförmige, zerfließliche Krystalle oder Oktaeder absetzen; bei raschem Abdampfen erhält man Prismen und mit Flußsäure im Überschuß kleine glänzende Krystalle. Antimonfluorid ist in kaltem Wasser ohne Zersetzung löslich im Gegensatz zu den Chloriden, Bromiden und Jodiden, welche äußerst leicht hydrolytisch gespalten werden.

Technisch sehr wichtig sind die Doppelsalze, welche das Antimonfluorid mit verschiedenen Alkalisalzen bildet und welche an Stelle des teuren Brechweinsteins in der Färberei zum Fixieren des Gerbstoffes (Tannin) auf der Baumwolle in ausgedehntem Maße Verwendung finden. Diese Doppelsalze können nach dem Verfahren von E. DE HAEN (*D. R. P.* 45222 [1887]) hergestellt werden. Zur konz. wässerigen Lösung von Antimonoxyd in Flußsäure werden die entsprechend notwendigen Mengen der vorher gelösten Chloralkalien zugefügt und die Lösung so weit eingedampft, daß nach dem Erkalten Krystalle ausschießen.

Die Verbindung  $SbF_3 \cdot NaCl$  bildet kleine Nadeln.

$SbF_3 \cdot KCl$  zeigt schönes Krystallisationsvermögen; 51 T. lösen sich in 100 T. Wasser von 24°, bei Siedetemperatur nimmt Wasser das Dreifache seines Quantums davon auf.

$SbF_3 \cdot NH_4Cl$  bildet ebenfalls gut ausgebildete Krystalle und ist leicht löslich.

Die sämtlichen Salze dieser Gruppe besitzen weder Krystallwasser, noch sind sie hygroskopisch, daher sind sie auch luftbeständig. Das Antimonfluorid gibt auf ähnliche Weise mit den Sulfaten der Alkalien ebenfalls Doppelsalze (*D. R. P.* 45224 [1887]).

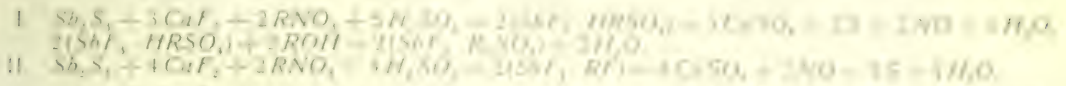
$SbF_3 \cdot Na_2SO_4$  kleine Prismen.

$SbF_3 \cdot K_2SO_4$  krystallisiert drüsenförmig.

$SbF_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$  krystallisiert sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und wird selbst beim Krystallisieren aus nicht ganz reinen Mutterlaugen als vollkommen reine Verbindung erhalten. Im Wasser ist dieses Salz aus der ganzen Gruppe am leichtesten löslich; bei 24° löst 1 T. Wasser 1,4 T. Salz und 15 T. bei Siedetemperatur. Dieses Doppelsalz von Antimonfluorid und Ammoniumsulfat wurde im Jahre 1887 von der Firma E. DE HAEN in Seelze vor Hannover unter dem Namen Antimonsalz als Brechweinsteinersatz für die Färberei in den Handel gebracht. Es

entspricht einem Gehalt von 47% Antimonoxyd. Doppelsalze des Fluorantimons mit Alkalisulfaten können auch nach den Angaben des *D. R. P.* 53616 von U. FUCHLICH direkt aus dem Antimonerz hergestellt werden, jedoch dürfte dieses Verfahren nicht sehr rationell sein.

Ein uniges Gemenge von Antimonerz, Fluspat und Alkali vom Antimonerz wird fein gemahlen und in warm verdünnter Schwefelsäure von 50° B<sup>e</sup> unter Rühren rasch eingetragen. Die dicke Masse wird mit Wasser ausgeschlämmt, wofürs Antimonfluorür und Natriumsulfat bzw. Kaliumsulfat von dem unlöslichen aus Calciumsulfat und Schwefel bestehenden Rückstand getrennt werden. Durch Neutralisation der Lösung von Antimonfluorür und Natriumsulfat mit Alkali oder Ammoniak und Eindampfen bzw. bloßes Eindampfen der Lösung von Antimonfluorür und Natriumsulfat werden daraus die Doppelsalze des Fluorantimons gewonnen.

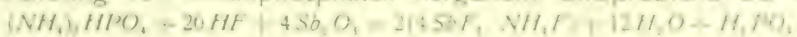


Im *D. R. P.* 57615 beschreibt ferner F. HANSMANN die Herstellung einer Doppelverbindung der Formel  $(SbF_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$  durch Uebersäuen von basischem Antimonsulfat mit Ammoniumbifluorid  $(NH_4F \cdot HF)$ .

Auch durch Lösen von Antimonoxyd in einem Gemisch von Salzsäure und Flußsäure und Hinzugabe von Kalium- oder Ammoniumsulfat können nach *D. R. P.* 76168 (Th. MAYER) die Doppelsalze gewonnen werden. Das Kaliumsulfat-Doppellantimonfluorür  $2SbF_3 \cdot K_2SO_4$  enthält z. B. 54,8% Antimonoxyd.

Einen noch höheren Gehalt an Antimonoxyd (66%) enthält das Doppellantimonfluorid der Firma R. KOEPP & Co. in Oestrich. Es hat die Zusammensetzung  $SbF_3 \cdot NaF$  und bildet leicht lösliche Krystalle. Es wird wahrscheinlich aus Antimonfluorid und Natriumfluorid hergestellt.

Nähe verwandt mit diesen Krystallen ist das Patentsalz von A. v. RAAD in Piersee bei Augsburg, das ein Antimonammoniumfluorid darstellt mit 77% Antimonoxyd. Es wird wahrscheinlich nach dem *D. R. P.* 50281 von A. v. RAAD und G. HANSEN unter Verwendung von Alkaliphosphaten hergestellt. Entsprechend der Gleichung



werden zur Gewinnung des Doppelsalzes 132 T. zweibasisches Ammoniumphosphat in 1040 T. 50% iger Fluorwasserstoffsäure gelöst und 1166 T. Antimonoxyd eingetragen. Beim Erkalten der Lösung beginnt sofort die Krystallisation, und durch Eindampfen können weitere Mengen gewonnen werden. Durch Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser erhält man farblose wohl ausgebildete luftbeständige Krystalle von der Formel  $4SbF_3 \cdot NH_4F$  mit einem Antimonoxydgehalt von 77,5%. 3 T. des Salzes lösen sich in 2 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur ohne jede Ausscheidung.

Über die Verwertung der bei der Gewinnung dieses Salzes alkalischen Mutterlaugen zur Herstellung von Doppelsalzen mit Natriumsulfat vgl. *D. R. P.* 55626 von v. RAAD.

Des fernerer gehen unter dem Namen Antimondoppelfluoride auch saure Antimonfluoride z. B.  $SbF_3 \cdot HF$ .

Alle diese Fluor-Antimonpräparate bleiben beim Verdünnen mit Wasser klar, können aber wegen ihres Fluorgehaltes nicht in gläsernen oder irdenen, sondern nur in Holz- oder Kupfergefäßen verwendet werden.

### 3. Antimonoxalat.

Man versteht darunter ein dem Barytweinsteins analog zusammengesetztes Kaliumantimonoxalat von der Zusammensetzung  $Sb(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  mit 23,64% Antimonoxyd (Über seine Herstellung s. Oxalsäure).

#### 4. Antimonnitrat

entsteht beim Eintragen von Antimontrioxyd in kalte, rauchende Salpetersäure. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein basisches Nitrat in kleinen weißen Krystallen aus. Kocht man dagegen Antimontrioxyd in Salpetersäure, so wird es zu Pentoxyd oxydiert.

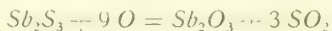
#### 5. Antimonoxyde.

Antimon bildet mit Sauerstoff drei verschiedene Oxyde: ein Trioxyd  $Sb_2O_3$ , resp. Antimonsesquioxyd, welches sich vom dreiwertigen Antimon ableitet, mit hauptsächlich basischen Eigenschaften; ein Pentoxyd,  $Sb_2O_5$ , welches sich vom fünfwertigen Metall ableitet und mehr den Charakter eines Säureanhydrids besitzt; zwischen Tri- und Pentoxyd gibt es ein Antimontetroxyd, welches wegen seiner völligen Indifferenz als antimonsaures Antimon aufgefaßt werden kann.

Trioxyd und Tetraoxyd können direkt durch Rösten des Metalls oder des Sulfids erhalten werden, ersteres bei möglichst geringem Luftzug, das andere durch starke Luftzufuhr; Pentoxyd dagegen wird indirekt aus Antimoniaten erzeugt.

a) Antimontrioxyd,  $Sb_2O_3$ , Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid. Man findet es in der Natur in Form orthorhombischer Prismen als Weißspießglanzerz oder auch als reguläre Oktaeder (Senarmontit), hauptsächlich in Nordafrika. Wird Antimonmetall in einem Porzellanrohr unter langsamer Luftzufuhr geglüht, so kann man die Entstehung der beiden Modifikationen beobachten; das prismatische Antimonoxyd findet sich unweit der erhitzten Stelle, während das oktaedrische Oxyd sich weiter an den kühleren Stellen des Rohres absetzt.

Röstet man Trisulfid bei möglichst geringem Luftzug, so bildet sich Antimontrioxyd unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:



Mit überhitztem Wasserdampf verwandelt sich ebenfalls Trisulfid zu Antimontrioxyd unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff:



Für die technische Herstellung des Antimontrioxydes hat man die beiden Methoden kombiniert und röstet die Antimonerze bei Gegenwart von Wasserdampf (Näheres s. Antimon).

Antimontrioxyd wird aber auch aus Antimonchlorid (s. d.) auf nassem Wege hergestellt; selbst das durch den Röstprozeß erhaltene Oxyd wird für gewisse Verwendungszwecke noch in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt, wobei ein arsenfreies Produkt entsteht. Zu diesem Zwecke wird die noch heiße konz. Antimontrichloridlösung in viel Wasser gegeben, bis zur annähernden Neutralisation durch Dekantation mit Wasser ausgewaschen, die letzten Säureanteile mit Soda abgestumpft, abermals gewaschen und filtriert. Bei dieser Behandlung geht etwa noch vorhandenes Arsentriloxyd als arsenigsaures Natrium in Lösung.

Ein anderes geeignetes Ausgangsmaterial ist das Antimonsulfat (s. d.), das auf ähnliche Weise in Antimonoxyd verwandelt wird.

Antimontrioxyd wird beim Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder weiß. Es dient hauptsächlich zur Fabrikation des Breehweinsteins und seiner Ersatzprodukte. Es ist als Anstrichfarbe und als Bleiweißersatz vorgeschlagen worden, findet hierfür aber keine Anwendung. Es dient als Zinnoxidersatz zur Herstellung von weißen getrübbten Emailen, zwar nicht für Kochgeschirre, sondern für Gußemailen im allgemeinen (s. auch Natriummetaantimonat).

Unter dem Namen *Spiegelglas* oder *Antimonglas* versteht man ein geschmolzenes Antimonoxyd, das ein bis Sechselektanten selbst und teils zur Herstellung von Dreiecksgläsern diente.

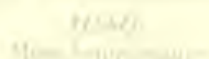
b) Antimontrioxyd,  $Sb_2O_3$ , antimonsaures Antimonoxyd, ist ein weißer, sehr flüchtiger, feib schmelzbares Pulver und zersetzt beim Erhitzen des Antimontrioxyds unter reduzierender Luftführung (s. Antimon). Es bildet das Hauptbestandteil des Spiegelglases.

c) Antimonpentoxyd,  $Sb_2O_5$ . Dieses Anhydrid der unbekannten Antimonsäure entsteht als blaßgelbes Pulver (D 3,7) durch Oxidation von Antimonmetall mit konz. Salpetersäure nach 11<sup>1</sup> H. und gelindes Erhitzen der dann entstandenen Antimonsäure in eisernen Retorten. Man darf nicht zu stark erhizen, da sich sonst das Pentoxyd zersetzt und unter Sauerstoffabgabe in das Trioxyd übergeht. Beim Verschmelzen mit Alkalicarbonaten (z. B. mit Kohlendioxyd unter Bildung von Antimoniaten, aus denen mit Säuren Antimonsäure ausfällt) wird

## 6. Antimonsalz, s. Antimonfluorid.

## 7. Antimonsäure.

Vom fünfwertigen Antimonmetall lassen sich drei Antimonsäuren ableiten:



Die Orthoantimonsäure kann durch Einwirken von Wasser auf Antimonpentachlorid erhalten werden; sie spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in die stabilere Metaantimonsäure über. Durch gelindes Erhitzen bei 100° entsteht Pyroantimonsäure, bei 175° ist die Umwandlung quantitativ. Bei 275° zersetzt sich noch das Anhydrid oder Antimonpentoxyd vorhanden sein. Diese Säure werden alle antimonsauren Salze unter Auscheidung von amorpher Antimonsäure zerlegt. Nach dem Waschen und Trocknen der freien Säure hat man in den meisten Fällen die Metaantimonsäure in Händen. Metaantimonsäure bildet ein blaßgelbes Pulver, ist in Wasser praktisch unlöslich und kann durch Einwirkung von Kaliumcyanid (mit Salpetersäure im Überschuß) auf Antimonmetall erhalten werden. Von den Salzen hat das Kaliumpyroantimoniat ein gewisses Interesse. Es wird durch Verschmelzen von Antimonpentoxyd mit überschüssigem Kaliumhydroxyd hergestellt. Löst man die Schmelze in der jedenfalls das Trimetallsalz der Orthoantimonsäure enthalten ist, in wenig Wasser und läßt krystallisieren, so bilden sich prismatische, weißliche Kristalle von Kaliumpyroantimoniat  $K_3Sb_2O_7$ . Durch viel kaltes Wasser, rascher durch kurzes Kochen mit wenig Wasser, verwandelt es sich allmählich in die lösliche saure Kaliumpyroantimoniat  $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 7H_2O$ . Dieses Salz löst sich in Wasser schwierig und dreht sich beim Sieden von Natriumsulfat, mit dem es einen sehr schwer löslichen Niederschlag gibt.

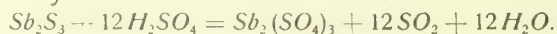
Des weiteren ist das Natriummetaantimoniat zu erwähnen, das ein in Wasser lösliches Salz bildet, welches als weisses Pulvergestoß für Glas, Emaille u. dgl. unter dem Namen *Leukonin* (H. Brockhaus, *Spezial* S. 110 (1912), D. R. P. 134774) eingetradet worden ist.

Während die Salze, die sich vom dreiwertigen Antimon ableiten, wie Brechweinstein, giftig sind, sollen die vom fünfwertigen Antimon entstehenden Salze, nebst ihren Alkaliverbindungen, wie Kaliumpyroantimoniat, Leukonin, ungiftig und für die Herstellung weißer Kochgeschirrmalje brauchbar sein.

Ein technisch wichtiges Salz der Antimonsäure ist das antimonsaure Blei, das unter dem Namen Neapelgelb für die Darstellung von Porzellanschmelzfarben und als Unterglasurfarbe für Kalksteingut viel angewendet wird. Es ist wahrscheinlich ein wasserfreies Bleitriantimoniat und wird durch Glühen von Brechweinstein (1 T.), Bleinitrat (2 T.) und Kochsalz (4 T.) dargestellt. Kochsalz wird nachträglich durch mehrmaliges Waschen entfernt. Brechweinstein kann durch Antimonoxyd ersetzt werden; durch geringe Zusätze von Tonerdehydrat lassen sich hellere Töne erzielen; ein Teil des Bleis kann auch durch Wismut ersetzt werden. Es kann auch aus essigsauerm Bleioxyd und metaantimonsauerm Kalium als weißer Niederschlag gewonnen werden, welcher beim Glühen die schöne gelbe Farbe annimmt. Neapelgelb zeichnet sich durch große Widerstandsfähigkeit aus, weshalb es als keramische Farbe eigentlich unentbehrlich ist. Es kann auch als Malerfarbe verwendet werden, hat aber hierfür gegenüber den zahlreichen Chromgelbs, den Ockerarten und dem Cadmiumgelb keine wesentliche Bedeutung.

### 8. Antimonsulfat.

Antimonsulfat  $Sb_2(SO_4)_3$  oder Normalsulfat entsteht, wenn man Antimontrioxyd, -oxychlorid oder -trisulfid in heißer konz. Schwefelsäure löst. Die überschüssige Säure kann abgedampft werden, worauf das Sulfat beim Erkalten in kleinen Prismen krystallisiert oder als krystallinische Masse erstarrt.



Dieses letztere Verfahren kann zweckmäßig auch zum Aufschließen von Grauspießglanz benutzt werden, da das Antimonsulfat mit viel heißem Wasser unter Abscheidung basischer Sulfate zersetzt wird. Jedoch verläuft der Aufschluß von Schwefelantimon mittels konz. Schwefelsäure mit Schwierigkeiten. Nach METZL (*Z. anorg. Ch.* 48, 144, 153 [1906], *D. R. P.* 161776) gelingt es durch fortgesetztes Erhitzen von Antimontrisulfid mit konz. Schwefelsäure selbst auf Temperaturen von  $300^\circ$  nicht, vollständige Umwandlung in Sulfat zu erzielen. METZL setzt deshalb der Schwefelsäure Alkali- oder Ammoniumsulfat zu, wodurch infolge Bildung von Doppelsulfaten, die leichter als Antimonsulfat löslich sind, z. B. von  $K_2SO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3$ , bereits bei  $130-135^\circ$  und selbst bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure ein vollständiger Aufschluß erzielt werden soll.

Nach dem *D. R. P.* 256802 von Bayer gelingt aber der Aufschluß von Antimon bereits in der Kälte, wenn man hierzu rauchende Schwefelsäure angewendet. Die Umsetzung wird zweckmäßig in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel vorgenommen, wobei man auf 1 T. fein gepulvertes Antimonium crudum 4,5–5 T. Oleum von 20%  $SO_3$  benutzt. Unter starker Erhitzung entwickelt sich schweflige Säure, die nach beendigter Umsetzung abgelassen wird.

### 9. Antimonsulfide.

Das Antimon bildet zwei Sulfide, das Trisulfid  $Sb_2S_3$  und das Pentasulfid  $Sb_2S_5$ .

a) Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ , besitzt je nach seiner Bildungsweise verschiedene Eigenschaften. Das Naturprodukt, der Grauspießglanz, bildet graue bis schwarze, strahlige, krystallinische Massen und ebenso das daraus durch Saigern hergestellte Antimonium crudum. Das auf chemischem Wege hergestellte Antimonsulfid ist dagegen orange bis rot gefärbt, amorph und geht durch Erhitzen in die dunkle krystallinische Modifikation über. In chemischer Beziehung verhalten sich beide Modifikationen gleich. Sie verbrennen leicht beim Erhitzen an der Luft, sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in starken Säuren.

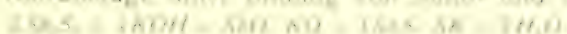
I. Antimonium crudum. Über die Herstellung dieses Vermischung aus dem Graupieflganz vgl. Antimon. Das Hauptprodukt ist sehr rein und enthält nur 97%  $86\text{ S}_2$ . Es bildet röhrenförmige Pyramiden oder tafelförmige, strahlige, graugraue Massen. Bringt man reines Antimonium crudum in kaltes Wasser, so entsteht beim Zerschneiden antimonisches, rotbraunes Antimonosulfid. Das durch Säuren aus dem Graupieflganz gewonnene Produkt dient hauptsächlich zur Herstellung von antimonischen Antimon und als Ausgangsmaterial für Antimonverbindungen. Es findet ferner Verwendung in der Feuerwerksart, bei der Herstellung von Zündhütchen und Raketenglas.

II. Amorphes Antimonosulfid. Löst man Schwefelwasserstoff in einer sauren Lösung von Antimontrichlorid, so fällt ein orangefarbenes Niederschlag von Antimonosulfid aus. Seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die des natürlichen Graupieflganzes, doch bildet es ein amorphes, festgeronnenes Pulver. Durch längeres Erwärmen mit wässriger Salzsäure geht es durch Erhitzen im Vakuumatmosphäre in die kristallinere schwarze Art über.

Antimonosulfid ist in Schwefelalkalien leicht löslich unter Bildung von Sulfosalzen, den sog. Sulfantimoniten:



und in Kalil- oder Natronlauge unter Bildung von Sulfio- und Oxydisulfosalzen:



Durch Säuren werden die Sulfosalze zersetzt unter Abscheidung von Antimontrisulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff:



Die Lösung des Sulfids in Kalilauge scheidet ebenfalls nach Säurezusatz wieder Sulfid aus, ohne daß sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Das so gewonnene amorphe Antimonosulfid führt den Namen oxydfreier Mineralkermes.

Wird Antimontrisulfid mit Natriumcarbonat behandelt, so löst es sich ebenfalls durch Kochen auf; es scheidet sich aber beim Erkalten als rotbrauner Niederschlag wieder aus. Dieser Niederschlag hat unter dem Namen Kermes (Kermes minérale, Karthäuser Pulver) früher eine medizinische Anwendung gehabt und besteht aus einem wechselnden Gemisch von amorphem Antimonosulfid und Antimonoxyd. Die hierbei stattfindende Reaktion ist nicht genügend aufgeklärt. Offenbar entstehen, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, die Alkalisalze des Antimonoxyds und -sulfids, die in konz. und heißer Lösung bestehen, während beim Abkühlen und Verdünnen das Gleichgewicht sich wieder im entgegengesetzten Sinne, d. h. unter Rückbildung von Antimonosulfid verschiebt. Natriumcarbonatlösungen sollen allein imstande sein, das Antimontrisulfid anzugreifen, während reines Kaliumcarbonat auf diesem Wege zur Kermesherstellung nicht brauchbar ist (A. TERRELL, Z. 7, 119 [1871], 9, 312 [1879]). Dagegen sind Schmelzen von Antimontrisulfid mit Kaliumcarbonat zur Herstellung des Kermes sehr günstig, während mittels Natriumcarbonats auf anderem Wege lösliche Sulfosalze erhalten werden, deren Lösung beim Erkalten einen Kermesabschiedet.

3. Antimonium crudum wird bei 43° in Wasserstoff gasig, nach dem Erhitzen wird es durch gelbem und nachher durch schwarzem Dampf überzogen. Die beim Erhitzen entstehenden beiden Erzeugnisse Kermes und antimonisches Pulver kühlen ab.

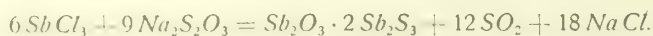
At 43° kermesähnliches antimonisches Pulver bildet sich, wenn man Antimon crudum mit 22,5 T. Wasserstoff bei 230 C. 2 Stunden lang erwärmt. Das Pulver wird dann schwarz, zerfällt und es ist ein schwarzes Pulver, das aus einem schwarzen Pulver besteht, das sich bei der Erzeugung des Pulvers abgeschieden hat. Das schwarze Pulver wird auch in Form eines schwarzen Pulvers bei 230 C. erhalten.

Wird Antimontrisulfid mit Kaliumalkali geschmolzen, so geht es ebenfalls antimonisch in Lösung unter Bildung von Sulfosalzen aus antimonischem Calcium. Letzteres scheidet sich in Form kleiner, tafelförmiger, hexagonaler Kristalle aus, während die

Lösung unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft sich zersetzt und dunkelbraunen Kermes liefert.

III. Antimonzinnobber ist ein Oxy-sulfid von der Zusammensetzung  $Sb_2O_3 \cdot 2Sb_2S_3$ . Er fand als rote Farbe Verwendung, hat aber von seiner früheren Bedeutung viel verloren. Obgleich sehr luft- und lichtbeständig, stört seine große Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren und Alkalien außerordentlich bei der Anwendung als Feinfarbe. Jedoch dürfte er als Malerfarbe noch hie und da angewendet werden.

Zu seiner Herstellung wird Antimonchlorid mit unterschwefligsaurem Natrium behandelt:



Billiger ist die Anwendung von Calciumhyposulfit, welches bequem hergestellt werden kann, indem man die schweflige Säure auf im Wasser suspendiertes Schwefelcalcium einwirken läßt.

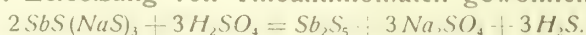
In einen mit Dampfschlange versehenen Bottich von ca. 2–3 cbm Inhalt wird eine Lösung von unterschwefligsaurem Calcium gebracht. Die Antimonchloridlauge wird portionweise dazugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag wahrnehmbar ist; dieser wird mit möglichst wenig Hyposulfit wieder gelöst, worauf durch Dampf der Bottichinhalt auf 60–70° gebracht wird. Es fällt ein gelber Niederschlag, welcher sich allmählich dunkler färbt; mit dem Einleiten des Dampfes soll frühzeitig aufgehört werden, damit nach dem Erkalten ein schönes Zinnobberot erzielt wird (E. KOPP *D.* 154, 296).

Jedoch ist nach diesem Verfahren die Ausbeute an Antimonzinnobber nicht befriedigend, da weder das Antimonchlorid, noch das Thiosulfat völlig ausgenutzt wird. Eine Verbesserung bedeutet das in der *D. P. a.* 33699 IV/22c (*Bayer*) beschriebene Verfahren. Es beruht darauf, daß man bei der Umsetzung säurebindende Mittel, z. B. Alkalien, Erdalkalien oder Carbonate zusetzt.

Zu 800 T. krystallisierten Natriumthiosulfats ( $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ ), gelöst in 2600 T. Wasser, werden unter Rühren 1500 T. Antimonchloridlösung vom spez. Gew. 1,36 und 815 T. Natronlauge vom spez. Gew. 1,236 zulaufen gelassen. Die Reihenfolge, in der die beiden letzteren Flüssigkeiten gemischt werden, ist dabei gleichgültig. Die Mischung wird sodann 2–3 Stunden bei etwa 50–60° gerührt. Der mit einer Ausbeute von 90–95% ausgeschiedene Antimonzinnobber besitzt ein schönes feuriges Rot.

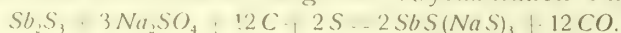
b) Antimonpentasulfid  $Sb_2S_5$  (Goldschwefel, Sulfur auratum antimonii).

Schwefelwasserstoff erzeugt in einer weinsäuren wässerigen Lösung von Antimonpentachlorid einen orangeroten Niederschlag von Antimonpentasulfid. Technisch wird es aber durch Zersetzung von Thioantimoniaten gewonnen:

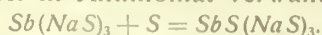


Es soll deshalb zuerst die Bildung und Gewinnung dieser Verbindungen besprochen werden. Für die Herstellung von Goldschwefel kommt sowohl das Natrium- als auch das Calciumthioantimoniat in Betracht, jedoch besitzt nur ersteres eine gute Krystallisationsfähigkeit, während das Calciumsalz direkt in Lösung weiterverarbeitet wird.

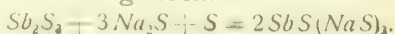
Natriumthioantimoniat,  $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ , wird nach seinem Entdecker SCHLIPPEsches Salz genannt. Es wurde von ihm durch Verschmelzen eines Gemisches von 8 T. wasserfreiem Natriumsulfat, 4 T. Antimonium crudum und 2 T. Kohle gewonnen. Die geschmolzene Masse wurde dann unter Zusatz von 1 T. Schwefel mit Wasser ausgekocht und die filtrierte Lauge zur Krystallisation eingedampft:



Die Reaktion verläuft derart, daß die Kohle das Natriumsulfat zu Natriumsulfid reduziert; letzteres liefert, wie beim Trisulfid angegeben, Natriumsulfantimonit, das seinerseits durch den Schwefel in Antimoniat verwandelt wird:



Man kann aber auch derart verfahren, daß man Antimonium crudum mit Schwefel und Schwefelnatriumlösung kocht:



Es ist des ferneren nicht nötig, von fertigem Natriumsulfid auszugehen, sondern man kann dieses aus Soda, Kalk und Schwefel während der Reaktion selbst herstellen.

In einem eisernen, mit Dampf heizbaren Doppelkessel werden 3 T. kristallisierte Soda in 15 T. Wasser gelöst und durch Zugabe von 1 T. Kalk in Natronlauge übergeführt. Hierin löst man 2 T. fein gepulvertes Eisenpyritpulver und 0,5 T. Schwefelantimon und stellt eine schwache alkalische Lauge mit 1–1½ Stücken. Nach dem Absetzen wird die Lauge klar abgeseigt, auf 80° B. erwärmt, umgedampft und der unlöslichen Rückstand nochmals mit Wasser angesüßt. Nach neuer Lösung der Reaktion wenn man zu Soda und Soda-Ätzeisen und sehr fein pulverisiertes Antimonpulver zusetzt. Aus der Lauge auszufällendes Schürersches Salz kristallisiert beim in großes geschlossenes Verhängen. Es reagiert alkalisch, löst sich in 2,8 T. Wasser von 15° und wird in der Luft durch Bildung von Korrosionsbraun. Es ist fast ganz unlöslich, da das im Wasser unauflösliche arsenfreie Schwefelarsen als Arsenit oder Sulfarseniat in der Mutterlauge zurückbleibt.

Für die Herstellung von Goldschwefel wird das oben beschriebene Schürersche Salz in heißem Wasser gelöst oder direkt die bei seiner Darstellung erhaltene Lauge von einem hochziehenden Ofen aus langsam und unter ständiger Umrühren in soviel verdünnte Schwefelsäure laufen gelassen, daß am Schluß der Fällung die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert. Die Schwefelsäure befindet sich in einem mit Rührwerk und Gasableitungsrohr versehenen großen Fällbehälter. Der hierbei auftretende Schwefelwasserstoff wird von Natronlauge abgeleitet. Die Nuance des erhaltenen Goldschwefels fällt heller aus, wenn bei großer Verdünnung gearbeitet wird, und dunkler bei größerer Konzentration. Nach der Fällung wird das Produkt gründlich gewaschen und bei 70° vorsichtig getrocknet. Man erhält hierbei dunkelbraune, äußerst harte Massen, die mit einer Kugelmühle unter Zusatz von wenig Wasser abermals fein gemahlen, filtriert und wieder getrocknet werden.

Der Billigkeit halber wird zur Herstellung des technischen Goldschwefels kein Schürersches Salz angewandt, sondern Calciumsulfantimoniat, welches durch Kochen mit Kalkmilch, Schwefelblumen und Schwefelantimon leicht erhalten werden kann. Die Lauge wird direkt gefällt, u. zw. mit Salzsäure, um eine Auscheidung von Gips zu vermeiden. Da das Calciumsulfantimoniat nicht kristallisiert und deshalb nicht durch Krystallisation arsenfrei gemacht werden kann, so enthält der nach dieser Methode hergestellte Goldschwefel geringe Mengen von Arsen.

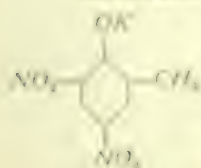
Der Goldschwefel stellt ein dunkel- bis orangerotes Pulver dar, das unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien und Schwefelalkalien ist, sowie in Natrium- und Kalium-, aber nicht in Ammoniumcarbonat. Er soll ferner in Weinsäure unlöslich sein, während das im Handelsprodukt enthaltene Antimontrioxyd sich darin auflöst.

Der Goldschwefel dient als Arzneimittel und wird viel für Veterinärzwecke verbraucht; seine hauptsächlichste Anwendung jedoch findet er als Vulkanisierungsmittel für Kautschuk, dem er die bekannte rote Farbe verleiht, u. zw. enthält das hierfür bestimmte Produkt 6–20% freien Schwefel.

Literatur. Die Fabrikation der wichtigsten Antimonpräparate. A. Hartmann Verlag, 1884.

C. Böttger.

**Antinonin** (Bayer), Dinitro-o-kresolkalium, mit Seife und Glycerin zu einer rotbraunen Paste verarbeitet, findet in Lösungen 1:750–1:1000 Anwendung gegen Kameesraupen, Blattläuse und ähnliche Insekten; auch zum Imprägnieren von Holz gegen Hauschwamm und Bohrkäfer wird es empfohlen.



Verkauft als Antinonin (Bayer).

**Antinosin** (CHEM. FABRIK RHEINANIA, A.-G., Aachen), das Natriumsalz des Nosophens (s. d.), ein amorphes, blaues, in Wasser und in Alkohol lösliches Pulver, das sich schon unter dem Einfluß der Luftkohlsäure zersetzt, wurde s. Z. als Streupulver oder in Lösung als Antisepticum empfohlen. Veraltet.

Zernik.

**Antiperiostin**, Ossoline (DR. A. KLEIN, Berlin W), angeblich nach D. R. P. 198219 bereitetes Mercurijodkantharidat, ist nach LENZ und LUCIUS (Ap. Z. 1907, 81) eine Lösung von rund 20 % Quecksilbersublimat und 5 % Jodkalium in 75 % einer starken Kantharidentinktur. Gegen Überbeine etc. in der Veterinärpraxis empfohlen.

Zernik.

**Antiphlogistine** (KADE DENVER CHEMICAL CO., New York) ist eine Paste aus etwa gleichen Teilen geglühtem, natürlich vorkommendem Aluminiummagnesiumsilicat und Glycerin, versetzt mit etwas Borsäure, Salicylsäure und ätherischen Ölen. Die Paste erzeugt eine lokale Hyperämie und wird bei rheumatischen und gichtischen Leiden, auch bei Ödemen empfohlen.

Zernik.

**Antipyonin** = Natriumtetraborat.

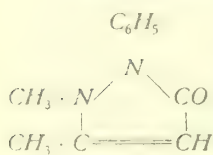
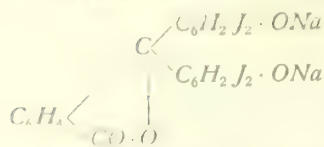
Zernik.

**Antipyrin** (Analgesin, Anodynin, Metozin, Oxydimethylchinizin, Parodyn, Phenazon, Phenylon, Pyrazolin, Antipyreticum, Sedatin, Pyrazolonum dimethylphenylicum des D. A. B. 5; 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon), entsteht durch Methylierung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (LUDWIG KNORR, D. R. P. 26429 übertragen an M. L. B., erloschen 1898; derselbe, B. 16, 2597 [1883]; A. 238, 147 [1887]; B. 17, 549, 2037 [1884]).

Darstellung: In 100 kg reines, im Vakuum destilliertes Phenylhydrazin (s. d.) läßt man unter Kühlen und Rühren langsam 120 kg reinen Acetessigester (s. d.), welcher mit 10 % Alkohol von 85 % versetzt worden ist, einfließen. Am Ende der Reaktion soll ein ganz geringer Überschuß an Phenylhydrazin vorhanden sein (prüfen mit FEHLINGScher Lösung). Ein größerer Überschuß ist aber zu vermeiden, sonst bildet sich Bis-methylpyrazolon, welches ein über 200° schmelzendes, sehr bitter schmeckendes Antipyrin liefert. Aber auch ein Überschuß an Acetessigester ist auf alle Fälle zu vermeiden, weil sonst ein gelbgefärbtes Pyrazolon entsteht, welches ein Antipyrin liefert, das sich am Lichte färbt. Das Reaktionsgemisch wird zuletzt am Rückflußkühler kurze Zeit gekocht und dann erkalten gelassen, worauf der dicke Brei von gelblichen, sandigen Krystallen zentrifugiert wird. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, bis sie vollständig blendend weiß aussehen, und sind ev. aus Alkohol umzukrystallisieren. Das Phenylmethylpyrazolon ist bei 40–50° zu trocknen und zu sieben. Schmelzp. 127°

Für die Umwandlung des Phenylmethylpyrazolons in das Phenyl-dimethylpyrazolon (Antipyrin) benützte man früher Methyljodid. Gegenwärtig wird wohl ausschließlich Methylchlorid genommen. Man arbeitet mit einem Überschuß an Alkylierungsmittel bei 95–100° unter 9–10 Atm. Druck und bei Gegenwart von Methylalkohol. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Soda schwach alkalisch gemacht und das Antipyrin mit Benzol extrahiert. Das aus Benzol auskrystallisierte Rohantipyrin wird nochmals aus Benzol oder Wasser umkrystallisiert unter Zusatz von Blutkohle.

Das Antipyrin soll ein vollständig farbloses, neutrales Pulver von glänzendem Aussehen sein, einen kaum wahrnehmbaren Geruch und milden bitteren Geschmack besitzen. Es muß sich ohne Trübung im Wasser lösen; diese Lösung muß farblos und neutral sein, darf nicht bitter schmecken und mit Schwefelwasserstoff keine



Färbung und Trübung gehen. Der Schmelzpunkt soll mindestens bei  $113^{\circ}$  liegen. Das reine Produkt bildet trikline Kristalle oder glänzende Blättchen; in Wasser, Alkohol und in Chloroform sehr leicht löslich, schwer in kaltem Toluol, Äther, (1:50) und Ligrolin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt (Reaktionsgrenze 1:100000), durch salpetersaure Salze (Natriumnitrat und Essigsäure) blaugrün (Reaktionsgrenze 1:100000). Wässrige Antipyrinlösungen besitzen eine gute Lösungsvermögen für in Wasser schwer lösliche Substanzen wie Chinin und Coffein.

Das teure Antipyrin wird vielfach mit dem billigen Antifebrin vermischt. Das letztere ist bedeutend schwerer löslich (1 T. Antifebrin in 194 T. Wasser von  $15^{\circ}$ , in 18 T. siedenden Wassers, in 1/3 T. Alkohol) als Antipyrin (1 T. Antipyrin löslich in weniger als 1 T. kaltem Wasser, in 1 T. Alkohol), so kann die Fälschung leicht festgestellt werden. Bei Gegenwart von Amibromin im Antipyrin entsteht beim Erhitzen mit Natriumlauge Amibut und beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Essigsäure; beide durch ihren Geruch leicht erkennbar.

Die quantitative Bestimmung des Antipyrins erfolgt am besten nach der von HOFMANN (*J. Pharm. Ch.* [6] 7: 161–164) vorgeschlagenen Methode, wozu man 20 *ccm* einer 1 %igen wässrigen Antipyrinlösung mit ca. 20 *ccm* einer Lösung von 2,5 g  $HgCl_2$  in 100 *ccm* 95 %igem Alkohol versetzt und dann mit einer alkoholischen Jodlösung, die in 100 *ccm* 95 %igem Alkohol 1,351 g chemisch reines Jod enthält, bis zur eben bleibenden Gelbfärbung titriert. Diese Methode wird damit erklärt, daß das Antipyrin zuerst 1 J addiert, dann aber 1 Mol. HJ abspaltet, das seinerseits  $HgCl_2 + HgJ_2 + 2HCl$  zersetzt. 1 g Antipyrin entspricht dabei 1,351 g Jod (vgl. dazu *Chem. Ab. Z.* 1906, Nr. 68–69).

Antipyrin wurde Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts von J. J. J. in Deutschland, von DUJARDIN in Frankreich als Heilmittel eingeführt und fand wegen seiner ausgezeichneten Wirkung als Antipyreticum und Antirheumaticum einen weit. ausgedehnte Verwendung. Von seinen zahlreichen Derivaten haben eigentlich nur das Salipyrin (s. d.) und das Pyramidon (s. d.) festen Fuß neben ihm zu fassen gewußt. Dosis: 0,5–1 g mehrmals täglich; auch zu äußerlicher Anwendung wurde es wegen seiner anästhetisierenden und hämorrhagischen Eigenschaften empfohlen.

Das Antipyrin wird heute fast ausschließlich von M. L. B. fabriziert. Die meisten Fabriken, die während der Dauer des D. R. P. den Stoff im Auslande herstellten, haben den Betrieb eingestellt.

A. Hempel & Zernik.

**Antirheumol** (BOEHRINGER & REUSS, Stuttgart-Cannstadt) hieß eine 20 %ige

Lösung des Salicylsäureglycerinesters in Glycerin und

 Alkohol. Antirheumol concentratum eine 50 %ige Lösung in Glycerin. Dieser Salicylsäureglycerinester wird unter dem Namen Glykosal (s. d.) in reiner Form von Merck nach D. R. P. 126311 und 227129 dargestellt und in den Handel gebracht.

Der Fabrikant des Antirheumols stellt ihn dar nach D. R. P. 160331 durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Glycerin bei Gegenwart von 0,2 % Natriumacetat auf  $165^{\circ}$ , steigend bis  $250^{\circ}$ . Dabei destilliert Wasser und Methylaldehyd ab, und der rote Ester wird durch Eingießen in kaltes Wasser vom überschüssigen Glycerin befreit. Bei längerem Stehen in der Kälte wird er kristallinisch und braucht man dem Umkristallisieren aus Äther den Schmelzpunkt.

Im Antirheumol, das 1907 als äußerliches Antirheumaticum empfohlen wurde, war der rote, saure Salicylsäuremethylester enthalten (s. d.). *Chem. Ab. Z.* 1907, 104).

Zernik  
H.

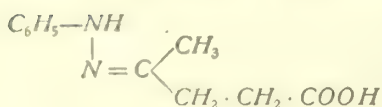
**Antiseptin**, Asepsin, *p*-Bromacetanilid, durch Bromieren von Acetanilid  $\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$  in Eisessiglösung erhalten, bildet farblose Prismen vom *Schmelz*p. 165–166°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. S. Z. in Dosen von 0,02–0,1 g als Antipyreticum und als Antisepticum zur äußerlichen Anwendung empfohlen. Erwies sich als nicht ungefährlich! Veraltet. Zernik.



**Antiseptische Mittel** s. Desinfektion.

**Antispasmin** (*Merck*), Narceinnatrium-Natriumsalicylat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_8\text{Na} + 3 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COONa}$  ein alkalisch reagierendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, wurde 1892 in Dosen von 0,01–0,1–0,2 g als Antispasmodicum und Sedativum empfohlen. Längst veraltet. Zernik.

**Antithermin**, Phenylhydrazinlävulinsäure, bei 108° schmelzende, farblose Krystalle, wurde 1887 in Dosen von 0,2 g als Antipyreticum empfohlen, kam aber wegen seiner unangenehmen Nebenwirkungen nicht in Aufnahme. Zernik.



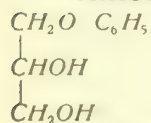
**Antithyreoidin** s. Serumpräparate. Zernik.

**Antituman** (*Riedel*), chondroitinschwefelsaures Natrium,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NSO}_{17}\text{Na}_2$  ist als Bestandteil des Chondromukoids in der Knorpelsubstanz enthalten. Weißes, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht lösliches Pulver. Da Knorpelgewebe erfahrungsgemäß vom Krebs verschont bleiben, glaubte OESTREICH, durch künstliche Zufuhr von Knorpelsubstanz in krebsige Neubildungen diese hemmen zu können; er empfahl dazu 1910 subcutane Injektionen von Antituman, 0,1 g ein- bis mehrmals täglich, mehrere Wochen lang. Antituman war im Handel als sterilisierte 2,5 % ige Lösung mit Zusatz von 1/4 %  $\beta$ -Eucaïn in Ampullen zu 4,4 ccm. Hat keinen Eingang gefunden. Zernik.

**Antitussin** (VALENTINER & SCHWARZ, Leipzig), eine Salbe aus 5 T. Difluordiphenyl, 85 T. wasserfreiem Wollfett und 10 T. Vaseline. Difluordiphenyl,  $\text{FC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , wird nach Angaben der Darsteller durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf diazotiertes Benzidin erhalten in Form farbloser Krystalle vom *Schmelz*p. 87°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Fetten. Soll bei externer Anwendung sedativ wirken. Antitussin wurde speziell zur Kupierung von Keuchhustenanfällen empfohlen, ist aber ohne Bedeutung geblieben. Zernik.

**Antivaricol** Dr. HOFFMANN (KANNEN-APOTHEKE, Nürnberg), Liqueur antivari-cosus Müller, eine blaue Flüssigkeit, soll „Ferrimethylchlorphenolat“ enthalten, dürfte vermutlich ein eisenchloridhaltiges Chlorkresol sein. Verdünnt als Antisepticum und Adstringens anzuwenden, 1 Eßlöffel auf 1/4 l Wasser. Zernik.

**Antodyne**, Monophenylglycerinäther, weiße, in Wasser, Alkohol, Äther leicht lösliche Krystallnadeln, wurde in Dosen von 0,5 ein- bis mehrmals täglich gegen die verschiedensten Leiden empfohlen. Zernik.



**Anusol-Suppositorien** (WEINREBEN, Frankfurt a. M.), ein Hämorrhoidenmittel, sollen angeblich bestehen aus „Bismutum jodresorcinsulfonicum“, Zinkoxyd, Perubalsam, Kakaobutter und Wachssalbe. Nach SUYVER (*Pharm. Weekblad* 1908, Nr. 45/46) ist weder Jod noch eine Sulfonsäure in dem Präparat enthalten; nachweisbar waren dagegen Zink, zum Teil als Sulfid, freies Resorcin und geringe Mengen einer nicht definierbaren organischen Wismutverbindung. Zernik.

**Anytin** (ICHTHYOLOGIEFABRIK, Hamburg) heißt eine 30/1%ige wässrige Lösung von Ichthyolhufsaure. Anytele heißen Lösungen von Pischolen, ätherischen Ölen etc. in Anytin.

**Aperitol (Riedel)** ist ein nach D. R. P. 212698, bzw. 216799 dargestelltes Gemisch gleicher Teile des Isovaleriansäure- und des Ethyläthersäure-äthers des Phenolphthaleins:  $C_8H_7O_4(C_4H_9O)_2 + C_8H_7O_4(C_2H_5O)_2$ . Weißes kristallinches Pulver ohne Geruch und Geschmack, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Beginnt bei 100° zu schmelzen und ist bei 130° flüssig. 1908 als Abführmittel an Stelle des Phenolphthaleins eingeführt; die Baldriansäurekomponente soll eine sedative Wirkung auf den Darm ausüben und auch bei empfindlichen Personen schmerzlose Wirkung gewährleisten. Die Zuhilfenahme der Acetylverbindung erfolgte, weil die Valerylverbindung allein zu schwarz ist. Dosis 0,4 g; Wirkung nach ca. 12 Stunden. Im Handel in Form von Tabletten oder als Maltinulsol.

**Äpfelsäure**,  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ , wurde von SCHIZLE 1785 in Stachelbeeren und unreifen Äpfeln gefunden. Nur gewöhnliche oder l-Äpfelsäure findet technische Anwendung. Sie kommt teils frei, teils als Kalksalz im Pflanzenreich außerordentlich oft vor, so z. B. in Äpfeln, Kirschen, Berberitzen, unreifen Vogelbeeren und Trauben, in den Stengeln vom Rheumarten, in den Beeren vom Färberwaid im Haukekraut, in den Tabakblättern etc. Synthetisch kann sie aus Asparagin, Weinsäure, Chlor- und Brombernsteinsäure gewonnen werden.

Äpfelsäure kristallisiert schwer in zerfließlichen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp. 160°.  $D_4^{20}$  1,505;  $D_4^{15}$  1,50. Die Säure dreht in verdünnter wässriger oder in methyalkoholischer Lösung links. Sie ist sehr leicht in Wasser und Wein gelöst, wenig in Äther löslich.

Vogelbeeren (Ebereschen). Sie werden zerquetscht und ausgepreßt. Die Pressrückstände werden mit Wasser ausgelaugt. Der gesamte Presssaft wird aufgeköcht, filtriert und mit Wasser verdünnt. Hierin nicht ganz ausreichenden Menge Kalkbrei längere Zeit gekocht. Hierbei scheidet sich das unlösliche neutrale Kalksalz der Äpfelsäure als körniges Pulver aus. Es wird abgeseiht, getrocknet. Hierauf wird es in ein kochendes Gemisch von 17 g Wasser und 10 g Äpfelsäure eingetragen. Aus dem Filtrat kristallisiert das saure Calciumsalz  $Ca(C_4H_5O_6) \cdot 6H_2O$  in Form von Nadeln beim Erkalten aus. 1 t Ebereschen kann 10 kg dieses Saure Calciumoxalates mit der berechneten Menge Oxalsäure in wässriger Lösung zerlegt. Man braucht auf 100 kg Saure Calciumoxalate 27 - 30 kg Oxalsäure. Die Temperatur der Flüssigkeit soll bei diesem Prozeß 60° nicht überschreiten. Man filtriert das Calciumoxalat ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis sich ein Abkühlen völlig erstarrt. Schließlich wird die Äpfelsäure im Vakuum bei 40° abgedunstet. Der angewandten sauren Kalksalz

Eignet zur Gewinnung der Äpfelsäure sind auch die Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris), welche frei von Wein- und Citronensäure sind, sowie die Fruchtzapfen des Gerbersbaums (*Pilosus serotinus*), aus dem ein sauerlicher Auszug man mit Bleizucker das interessante Salzsäure Salz gewinnen kann. Bei den Cactaceen des Süds des Zuckerahorn (*Acer saccharinum*, von Zedler als Eichenbaum vom Missouri als schädlich sich bekannt hat) zu sandige Muschelstein sind\*) in N. S. Amer. am 20. Dec. 18, 1831, 110311). 1000 Kugeln liefern in einer Saison etwa 7–11 kg Essig, der wegen seines Weins auf Wasser verdünnt wird.

[illegible]

Eine Verengung der Aorta bei Charles kann durch Verlust des Tonsus ausgeschlossen werden. Charles litt nicht an den Symptomen der Aortenstenose und wird in der nächsten Untersuchung durch echokardiografische Untersuchung, helfen.

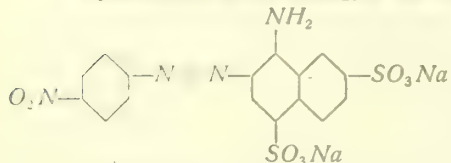
[illegible]

**Aphthisin** (Herr, Troppau), Gemisch aus 9 T. guajacolsulfosaurem Kalium und 1 T. Petrosulfol (s. d.); im Handel nur in 6% iger sirupöser Lösung als *Sirupus Guajacoli compositus* „Hell“ und in Gelatinekapseln à 0,25 g als *Capsulae Guajacoli compositae* „Hell“. *Antiphthisicum*. Zernik.

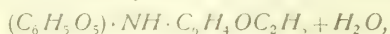
**Apiol**, Petersiliencampher, in den Früchten, dem Kraut und der Wurzel der Petersilie, *Petroselinum sativum* Hoffm., enthalten. Man gewinnt es, indem man das alkoholische Extrakt der Früchte mit Äther auszieht; aus dem ätherischen Auszug krystallisiert Apiol in farblosen Nadeln vom *Schmelzp.* 32°, *Kp* 294°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. In Dosen von 0,2–0,3 g bei Dysmenorrhöe, von 0,25–1 g bei Malaria empfohlen, auch subcutan in 20% iger ölgiger Lösung.

Von diesem *Apiolum crystallisatum* sind zu unterscheiden die flüssigen *Apiole* von gelber oder grüner Farbe; es handelt sich bei diesen, besonders im französischen Handel vorkommenden Präparaten um Destillate oder (meist ätherische) Extrakte aus Petersilienfrüchten. Anwendung analog wie bei *Apiolum crystallisatum*. Zernik.

**Apollorot B, G** (Geigy), saure Azofarbstoffe aus p-Nitranilin und  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure D, egalisieren zwar gut in gelb- und rotblauen Tönen auf Wolle in schwefelsaurem Bade, sind aber mäßig echt. Ristenpart.



**Apolysin** (Heyden), ein Monophenetidid der Aconitsäure,



wurde nach *D. R. P.* 87428 durch Erhitzen von p-Phenetidin und Citronensäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel gewonnen. Weißes Pulver vom *Schmelzp.* 72°, leicht löslich in heißen Wasser. Wurde s. Z. in Gaben von 0,5–1,5 g mehrmals täglich als Antipyreticum empfohlen. Zernik.

**Apomorphin** s. Morphin unter Opium-Alkaloide.

**Aponal** (Zimmer), der Carbaminsäureester des tertiären Amylalkohols, wird erhalten nach *D. R. P.* 245491 bzw. 246298 durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Amylenhydrat bei Gegenwart salzsäurebindender Mittel. Farblose Krystalle, die zwischen 83 und 86° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser; Geruch campherartig, Geschmack angenehm. In Dosen von 1–2 g als Schlafmittel empfohlen. Zernik.

**Appretur.** Der Ausdruck Appretur kommt vom Lateinischen „adparare“ und bedeutete ursprünglich nur die Operationen, welche bezweckten, dem gefärbten bzw. bedruckten Gewebe ein gefälliges, marktfähiges Aussehen zu erteilen. Es entspricht dies dem englischen Ausdruck „finish“, d. i. fertigstellen, und das Wort hat in der französischen Technologie diese Bedeutung beibehalten (apprêter). In Deutschland versteht man dagegen unter Appretur meistens sämtliche Operationen, die bestimmt sind, das von der Weberei kommende Gewebe zu veredeln, marktfähig zu machen. Infolgedessen sollten sowohl die vorbereitenden Operationen der Wäsche, Bleiche, Walke u. s. w., wie die fertigstellenden, speziellen Operationen der Appretur hier Besprechung finden.

Dagegen erscheint es zweckmäßiger, hier, dem begrenzten Ausdruck entsprechend, unter Appretur bloß die Operationen zu erläutern, welche sich auf das Fertigstellen

bzw. Zurichten der bereits gebleichten, bedruckten oder gefärbten Gewebe bestehen, da die Despochung der eigentlichen vorbereitenden Operationen (Waschen, Bleichen u. s. w.) sowie des Färbens und Bedruckens des gereinigten Ware an anderer Stelle erfolgen wird (vgl. darüber Gespinnstfasern, Drückerei, Färberei). Allerdings kann nicht vermieden werden, daß gewisse Operationen, die sowohl an der reinen Ware wie an den gefärbten vorgenommen werden können (Bügeln, Räuchern, Kräusen u. s. w.), auch hier Erwähnung finden, damit ein möglichst vollständiges Bild dieses Industriezweiges gegeben werde.

In historischer Hinsicht kann wohl, ohne auf Einzelheiten eingehen zu wollen, erwähnt werden, daß die Appretur ebenso alt ist wie die Textilindustrie selbst; natürlich entsprachen die Hilfsmittel dem jeweiligen Stand der Technik. Im Altertum waren daher die Ausrüstungsoperationen primitive, doch war das Räuchen der Tuche schon den Griechen und Römern bekannt, und der Anbau der Kardentiere wurde in Deutschland von Karl dem Großen anempfohlen. Die Zante der Tuchscherer und Tuchbereiter im Mittelalter benutzten die Walkmühle für die Bearbeitung der Tuche, und die aus damaliger Zeit stammenden Irreugnisse bezeugen eine schon ganz bemerkenswerte Fertigkeit in der Ausrüstung. Auch das Glättchenmachen durch Einwirkung von Hitze (Bügeln) dürfte uralte sein, wie das Stärken der Gewebe, welches bei den Indiern, früher wie jetzt noch, mit Reis verfährt. Die Entwicklung der Stärkefabrikation im 16. Jahrhundert, das annehmen wurde in Flandern eingeführte Steifen der Wäsche mit Stärke (1525), dann besonders die Entwicklung der Kattundruckerei im 18. Jahrhundert brachten es mit sich, daß auch die Fertigstellung der Ware mit den steigenden Ansprüchen sich immer mehr und mehr vervollkommnete. Doch brachte erst das 19. Jahrhundert mit seiner hochentwickelten maschinellen Technik die jetzt gebräuchlichen Hilfsmittel, welche die früher umständliche Handarbeit ersetzen sollen.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß die Appretur der Gewebe in weisgehendem Maße von der Mode beeinflußt wird, und daß sie sich auch je nach dem Verwendungszweck außerordentlich verschieden gestalten kann. Wie die verschiedenen Länder für gewisse Farben Vorliebe zeigen (Rot in Rußland, Blau in Ungarn) so wird auch jedes Land, mitunter auch verschiedene Gegenden desselben Landes, verschiedene Ausstattung, wodurch die Appreturmethoden ins unzählige gehend, da können also hier, um sich nicht in Einzelheiten zu verlieren, nur die allgemeinen Methoden zur Sprache kommen.

### Einteilung der Appreturarbeiten.

Der von der Weberei kommende Stoff bedarf zunächst der Operationen der Bleiche, Wäsche u. s. w. (s. Gespinnstfasern). Aber auch der bereits glatt gebleichte oder gemusterte (bedruckte) Stoff muß zur Verschönerung seiner Aussehen und zur Erhöhung seines Handelswertes eine Reihe von Behandlung durchmachen, von denen die wichtigsten die folgenden sind:

1. Zur Entfernung von Unebenheiten und Tadeln des Stoffs selbst: Noppen, Sengen, Scheren.
2. Zur Umänderung der Oberfläche: Walken, Räuchern, Kräusen, Mangeln, Glätten, Glührosten, Monieren, Kattodieren, Räuchern u. s. m. Allerdings sind diese Operationen in ihrer Wirkung recht verschieden, sie werden öftersmals zugleich in Verbindung mit anderen Behandlungen getrieben (vgl. z. B. unter 3).

3. Das Weichmachen des Gewebe kann erreicht werden durch Dampfen, Einspritzen, Dekatieren oder Glättchen mit hygroscopischen Substanzen.

4. Das Steifmachen oder Griffigmachen wird erzielt durch Stärken, Imprägnieren und ähnliche Operationen.

5. Das Glänzendmachen der bereits griffigen Ware durch Kalandern, Pressen, Stampfen u. s. w.

6. Zwischenbehandlungen wie Bäumen, Auf- und Abrollen, Trocknen, die zwischen zwei Appreturoperationen vorgenommen werden müssen.

7. Die Einstellung der Gewebe auf Fadengeradheit und Ausziehen auf bestimmte Breite mit Hilfe von Spannrahmen u. dgl. m.

8. Das Fertigstellen der appretierten Ware durch Falten, Wickeln, ev. Doublieren, endlich Messen und Verpacken.

Hiermit sind bei weitem noch nicht alle möglichen Behandlungen aufgezählt, da für bestimmte Zwecke besondere Operationen: Beetle für Satinware, Potting für Wolltücher u. s. w. in Betracht kommen.

Die zur Appretur dienenden Mittel kann man einteilen einerseits in chemische Mittel, andererseits in physikalische bzw. mechanische Hilfsmittel; die letzteren bestehen hauptsächlich in der Anwendung von Druck, Reibung, Spannung, Wärme u. s. w. Sehr zahlreich sind die chemischen Appreturmittel, von denen nur die wichtigsten hier aufgezählt werden können, zumal sie täglich infolge Neuerungen zunehmen.

### ***Chemische Mittel zur Appretur.***

1. Eigentliche Verdickungs- oder Steifungsmittel, die bestimmt sind, das Gewebe zu stärken oder griffig zu machen.

Hierzu gehören vor allem die Stärkearten selbst (Weizen-, Reis-, Mais-, Kartoffel-, Kastanienstärke u. s. w.) und ihre zahlreichen Umwandlungsprodukte: Dextrin, Apparatin, Leigomme u. s. w., dann die Gummiarten, Traganthgummi, ferner Albumin, Casein, Fischleim, Gelatine, seltener Flechtenarten (isländisch Moos), Flohsamen, Leinsamen, Kleber u. dgl. m.

2. Mittel zum Weich- oder Geschmeidigmachen bzw. hygroskopische Substanzen. Erwähnenswert sind vor allem die Fette: Sulfocinate (Türkischrotöle) in verschiedenen Marken, Talg, Stearin, Olivenöl, Paraffin, Spermaceti, Wachs u. s. w., dann Glycerin, Glucose; von anorganischen Salzen: Chlorcalcium, Zinkchlorid und die Alkalicarbonate.

3. Zum Beschweren der Ware dienen: Bariumsalze wie Schwerspat, Bariumchlorid, Bariumcarbonat, weiter Gips, Kreide, China-clay und Kaolin, Steatit bzw. Talk; Bleisulfat, Zinkvitriol, spanische Erde u. s. w., also wohl ausschließlich anorganische Körper.

4. Zum Schönen der Ware werden gebraucht: Ultramarin (verschiedene Marken) zum Bläuen, dann Berliner- und Pariser-Blau, Ocker und andere Mineralfarben. Für tierische Fasern dienen Anilinviolett oder andere Anilinfarben, seltener jetzt Indigocarmin oder Cochenilleammon.

5. Fäulnisverhindernd wirken gewisse Zusätze wie: Borsäure und Borate, Chlorzink, Salicylsäure, Alaun, Ameisensäure, Tannin u. dgl. m. Man vermeidet im allgemeinen die Verwendung stark riechender Substanzen, wie Carbolsäure u. s. w., da die Ware schwer verkäuflich wird.

Für besondere Zwecke benötigt man weiter

6. Substanzen zum Wasserdichtmachen, als: Stearin, Wailrat, Fette und Wachse, trocknende Öle, Paraffin, verschiedene Harze (Kolophonium), insbesondere finden die Tonerdesalze weitgehende Verwendung.

7 Zum Unverbrenlichmachen sind zahlreiche Körper vorgeschlagen worden, wie Borsäure, Alaun, Phosphor, Wolframat der Alkaloide, Stannäure dgl. m.; diese Operation hat sich allerdings nur wenig eingeführt.

Endlich können auch für verschiedene Zwecke Metallbronzen, Glimmer, Musivgold u. dgl. in Verwendung finden. Zur Haltbarmachung der Seidenstoffe sind Celluloseaufbereitungen vorgeschlagen worden, und es ist die Verwendung noch weiterer chemischer Mittel denkbar. Eine eingehende Beschreibung der, wie erschützlich, zahlreichen Produkte kann hier unmöglich erfolgen; immerhin muß die Rolle der wichtigsten derselben in der Appretur kurz charakterisiert werden.

Wichtig als Verfestigungsmittel ist die Stärke, welche die Grundlage der meisten Appretmassen für Baumwolle bildet; man bedient sich vornehmlich der Kartoffel- und Weizenstärke; für feinere Ware auch der Reisstärke, sowie zahlreiche von diesen abgeleitete Präparate, z. B. Apparato, welche unter mehr oder weniger phantastischen Namen in den Handel kommen.

Die verschiedenen Stärkearten sind bekanntlich in Wasser unlöslich; durch Kochen mit diesem quellen sie auf und liefern eine gleichmäßige, zähe Masse, die als Kleister bezeichnet wird. Durch Tränken oder Aufstreichen des Kleisters auf das Gewebe und nachheriges Trocknen bleibt auf diesem eine dünne hornartige Masse zurück, die dem Gewebe Griff und eine gewisse Härte verleiht.

Wichtig sind weiter die durch Rösten bzw. Einwirkung von Säuren erhaltenen Deatrite und gebrannten Stärken. Leuzogummi ist gebrannte Kartoffelstärke; Bengogum wird aus Maisstärke durch Rösten gewonnen.

Vielfach gebraucht werden auch die Gummiarten, z. B. die löslichen, wie Senegalgummi oder das in Wasser unlösliche Tragacanthgummi, das beim Kochen mit Wasser unter Druck zu einem Schleim aufquillt. Je nach dem zu erreichenden Zweck wird das eine oder andere Steifungsmittel gebraucht, wobei nicht nur die Qualität des Stoffes und der zu erzielende Griff, sondern auch die Farbe von Einfluß sein können. Gebrannte Stärken können z. B. ihrer dunklen Farbe wegen nur für dunkle Töne auf Glattware gebraucht werden.

Zum Geschmeidigmachen gebraucht man Glycerin resp. infolge seiner steigenden Preise vielfach Glycerinersatzmittel (Solering), die vielfach aus Laugen-Glycerinlösungen bestehen dürfen. Die Verwendung dieses Produktes ist allerdings nicht immer unbedenklich, da Traubenzucker leicht zur Schimmelbildung neigt. Fettkörper dienen ebenfalls für den genannten Zweck, wie sie auch in der Spinnerei zum Spinnen, d. i. Einleiten des zu verspinnenden Materials dienen, um ein leichteres Gleiten der Fasern auf den bearbeitenden Maschinen zu erreichen. Dagegen benutzt man die Wachs hauptsächlich für Waren, die starken Glanz durch Druck erhalten sollen.

Zum Bleichen dient vornehmlich China-Clay, ein vollkommen weißes Aluminiumsilicat (Ton), außerdem die schon erwähnten anorganischen Bleichungsmittel, insbesondere Bariumsalze. Um die Schimmelbildung in der Appretur zu verhindern, müssen öfters Antiseptica angegeben werden, von denen besonders die vollkommen geruchlose Salicylsäure erwähnt sei, sowie die Zinksalze. Um den meist gelblichen Ton der fertigen Ware zu neutralisieren, wird die Weißware bleigemierte Ware mit Weiß fast immer geblaut. Für Baumwolle und Leinen dient hierzu außer Indanthrenblau in großen Mengen das Ultramarin, welches in verschiedenen Marken erzeugt wird und als Mineralfarbe lichtecht ist. Dagegen wird es von Säure sofort zersetzt und ist daher zum Appretieren der Wolle nicht geeignet; hier benützt man lösliche Anilinfarben, die aber den Färbestoff enthalten, lichtempfindlich

halt zu sein. Für helle gelbe Töne (bei Möbelstoffen z. B.) gebraucht man Ocker, welcher sich für den besonderen Zweck infolge seiner Lichtechtheit und Unlöslichkeit vorzüglich eignet.

Um die genannten Körper, sowie überhaupt sämtliche in der Appretur gebrauchten Materialien auf das Gewebe aufzutragen, müssen sie zunächst in die geeignete Form gebracht werden; sie müssen verflüssigt werden, was durch Kochen mit Wasser erfolgt. Hierbei werden die stärkeartigen Körper verkleistert; in dem erhaltenen Kleister lösen sich die wasserlöslichen Salze oder Zusätze auf. Die unlöslichen werden in Suspension gehalten; Öle und Fette u. s. w. werden emulgiert, d. h. ebenfalls in feinste Tröpfchen aufgelöst.

Das Appretkochen erfolgt meistens in doppelwandigen Kupferkesseln, die mit Dampf geheizt sind; zum Teil werden auch Druckapparate gebraucht.

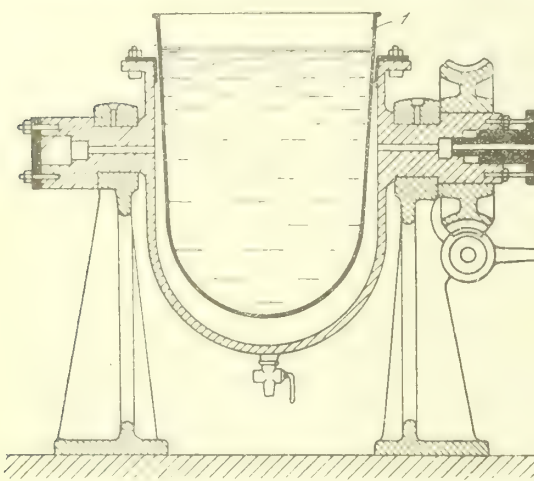


Abb. 168. Appretkocher.  
1 Kochkessel; 2 Dampfleitung.

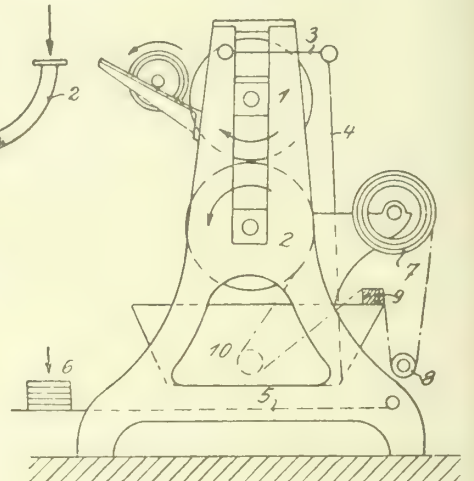


Abb. 169. Stärkekalander (Paddingmaschine).  
1, 2 Walzen; 3, 4 und 5 Hebelwerk; 6 Gewicht;  
7 Warenbaum; 8 Führungswalze; 9 Streich-  
riegel; 10 Stärketrog.

Es können im allgemeinen dieselben Apparate benützt werden, wie zum Kochen der Farben für die Druckerei. Die Herstellung erfolgt zweckmäßig in der sogenannten Appretküche, die möglichst sauber sein soll; insbesondere vermeide man jeglichen Farbstaub, halte sie also von der Farbküche getrennt.

Es bedarf wohl keiner weiteren Ausführung, daß die Appreturrezepte, d. i. die Zusammensetzung der Appretmasse sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht die größten Verschiedenheiten aufweisen können. Die Zusammensetzung richtet sich nach der Warenart und der nachfolgenden Behandlung, nach dem zu erhaltenden Griff, ob leichte oder schwere, griffige oder geschmeidige Ware verlangt wird. Es gibt also hunderte von Rezepten, und es verlangt in dieser Hinsicht allein schon von seiten des Appreturleiters eine sehr große Erfahrung, um die richtige Masse herzustellen. Es sei hier übrigens gleich bemerkt, daß die spezielle Appretur eine nur durch lange Praxis zu erlernende Kunst darstellt, in welcher der durch lange Jahre ausgebildete Gefühlsinn bei weitem wichtiger ist als chemische Kenntnisse. Einzelne typische Rezepte für Appretmassen sollen später im Kapitel der speziellen Appretur als Beispiele angeführt werden.

Um die fertigen Appretmassen auf das Gewebe aufzutragen, sind verschiedene Wege möglich. Beim Klotzen oder Pflatschen geht das Stück durch die

Appreturmasse in voller Breite hindurch. Diese Operation geschieht auf dem sogenannten Stärkekalander, auch Paddingmaschine genannt.

Das nach Pastieren des Truges mit der Appreturmasse beidseitig beladene Stück wird zwischen Holz- bzw. Metallwalzen, die öfters mit Gummiüberzug versehen sind (Foulard), ausgepresst, um es von dem mitgeführten Überschuß an stärke zu befreien. Ist die Masse dünn und der ausgeübte Druck groß, so bleibt natürlich nur wenig Appreturmasse in der Ware, dagegen wird sie bei dicker Appreturmasse und geringem Druck stark geknetet. Man hat es also in der Hand, durch Auswahl verschiedener Bedingungen nach Wunsch die eine oder andere Ausführungsart zu erzielen. Bei dieser Arbeitsweise befindet sich die zur Appretur dienende Masse in einem besonderen Trug (auch Chassis genannt). Die Ware geht in voller Breite durch die Masse hindurch und kommt dann zu den auspressenden Foulardwalzen; der Stoff wird hier durch die beiden Foulardwalzen rechts- oder linksseitig hindurchgeführt.

Will man bloß einseitig, rechts- oder linksseitig appretieren, so sind verschiedene Vorrichtungen gebräuchlich, von denen hier bloß zwei erwähnt werden sollen. Es wird wie oben die Ware in voller Breite durch die beiden Druckwalzen geführt

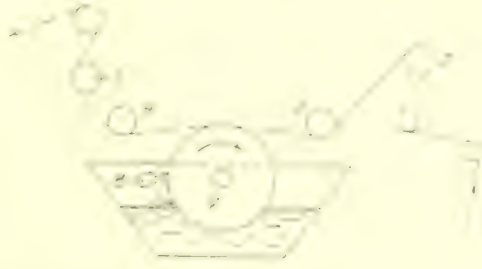


Abb. 170 und 171. Einseitige Appreturvorrichtungen.

Abb. 170. 1 Stärkewalze; 2 Abstreichschiene.

Abb. 171. 2, 3, 4 und 5 Führungswalzen;  
7 Stärkewalze; 8 Abstreichschiene.

von denen die untere in die Appreturmasse eintaucht und daher als Zuführungswalze dient. Die Walze kann glatt oder noch besser graviert sein; dann ist sie mit einem Abstreichmesser (Rackel, Doktor) ausgerüstet, das den Zweck hat, den Überschuß der Masse abzustreichen. Die obere Walze ist mit Bombage versehen (ausgefüllt) oder besitzt einen Mitläufer, um das Verschmutzen der Leisten zu verhindern. Die einseitige Auftragung der Appretur kann aber auch ohne Druckwalze in der Weise erfolgen, daß die Ware über eine Walze geführt wird, die in der Appreturmasse läuft und ebenfalls mit Abstreichmesser versehen ist (Abb. 171). Es wird also hier nur eine Walze gebraucht; dieselbe kann ebenfalls glatt oder graviert sein, dann kann die Ware in der Richtung der aufragenden Walze sich bewegen, oder es kann die Warenbewegung entgegengesetzt sein (Linksappreturmaschine), wobei allerdings zu bemerken ist, daß bei jedem Verfahren außerdem verschiedene Varianten durchgeführt werden können. Man ist also in der Lage, die Ware entweder beidseitig, rechtsseitig oder linksseitig mit Appreturmasse zu versehen, wobei natürlich die Auswahl des Verfahrens von dem zu erzielenden Appret abhängt. Weiter erfolgt das Auftragen wohl stets auf das ausgebreitete Gewebe; das Eintauchverfahren, welches dem Stärken der Wäscherrinnen ähnlich ist, dürfte wohl kaum mehr Verwendung finden. Unmittelbar auf das Stärken bzw. das Auftragen der Appreturmasse folgt in allen Fällen das Trocknen, und dann schließen sich die weiteren zahlreichen mechanischen Operationen an, die nun zunächst besprochen werden sollen.

Eine besonders wichtige chemische Appretur ist die Mercerisation, die sowohl mit der rohen (abgekochten) als auch mit der gebleichten Ware, selten mit bereits gefärbten oder bedruckten Waren durchgeführt wird. Die Mercerisation besteht in der Einwirkung starker Natronlauge auf die Baumwollgewebe, wodurch die Faser nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch verändert wird. Besonders wichtig ist die Mercerisation unter Spannung, die den Baumwollgeweben hohen Glanz verleiht und eine der wichtigsten Appreturoperationen darstellt. Die Mercerisation soll im Zusammenhang mit der Veredlung der Fasern später besprochen werden (s. Gespinnstfasern).

Durch örtliche Mercerisation auf dem Druckgewebe kann ein Kreppartikel erzeugt werden, der allerdings mit dem in der Weberei erzeugten bezüglich Widerstandsfähigkeit sich nicht messen kann.

### ***Mechanische Hilfsmittel zur Appretur.***

Außerordentlich zahlreich sind die mechanischen Hilfsmittel, die bei der Appretur gebraucht werden. In maschineller Hinsicht ist die Appretur erheblich verwickelter als die Bleicherei, Färberei oder Druckerei, die, abgesehen von der Druckmaschine, verhältnismäßig einfache mechanische Hilfsmittel gebrauchen.

Die Zahl der bei der Appretur verwendbaren Maschinen ist dagegen sehr groß, und es können daher nur die wichtigsten Typen angeführt werden.

**Trockenvorrichtungen:** Die Trocknung der appretierten Ware ist die erste und wohl auch die wichtigste aller mechanischen Operationen. Sie hat nicht nur den Zweck, das mit der Appreturmasse zugeführte Wasser zu entfernen, sondern man kann durch die Wirkung der Hitze gleichzeitig eine Glättung der Ware und bei gewissen Trockenvorrichtungen, die mit Spannvorrichtungen versehen sind (Rahmen), auch ein Ausbreiten der Ware auf bestimmte Dimensionen, sowie die Geradrichtung der Schußfäden erreichen.

Bezüglich der Appretur handelt es sich bloß darum, die Kapillarflüssigkeit durch Verdunstung zu entfernen, was wohl stets auf dem Wege des Erhitzens geschieht. Die in der Vorappretur vielfach gebrauchte Zylindertrockenmaschine kommt bei der eigentlichen Appretur weniger in Betracht, obgleich sie sehr leistungsfähig ist. Sie besteht aus kupfernen, mit Dampf geheizten Trommeln, deren Durchmesser bis zu 2 m groß sein können, und auf denen der feuchte Stoff direkt durch starke Spannung glatt aufliegt. Meistens verwendet man jetzt mehrere Trommelwalzen mit geringerem Durchmesser (400 mm z. B.); der Eintritt des Dampfes erfolgt auf einer Seite durch die hohlen Zapfen, der Kondensdampf bzw. das Wasser treten durch den anderen Zapfen aus und in den zweiten Zylinder ein u. s. w. Je nach der Anzahl der Zylinder sowie der Anwendung derselben gibt es verschiedene Bauarten; das gleiche gilt von der Warenführung. Bei gestärkter Ware darf im allgemeinen die Berührung derselben mit den Trockenzylindern bloß auf einer Gewebeseite erfolgen, wodurch eine bestimmte Führung notwendig wird.

So leistungsfähig die Zylindertrockenmaschine auch ist, so hat sie doch den Übelstand, daß infolge der Längsspannung die Ware in die Länge gezogen wird, was wohl vorteilhaft sein kann, dafür aber ein Eingehen in der Breite bedingt. Wenn bestimmte Breite vorgeschrieben ist, muß man dann zu anderen Vorrichtungen greifen, insbesondere zu den jetzt zu besprechenden Spannrahmen- und Trockenmaschinen, von denen es zahlreiche Modelle gibt.

Der stehende Spannrahmen besteht aus zwei Längsschienen von der Länge des zu trocknenden Stückes (40–50 m). Diese sind mit Klammern versehen, mit

denen die Leisten der Ware eingeklemmt werden. Dies erfolgt in ungespanntem Zustande. Nun werden die beiden Längsschienen durch Andrehen einer Kurbel von einander entfernt, bis die gewünschte Breite erreicht ist, dann wird ein in der Längsrichtung arbeitender Ventilator in Bewegung gesetzt, der durch Rippenheizrohre erwärmte Luft zur Trocknung zuführt. Der eben erwähnte Handrahmen

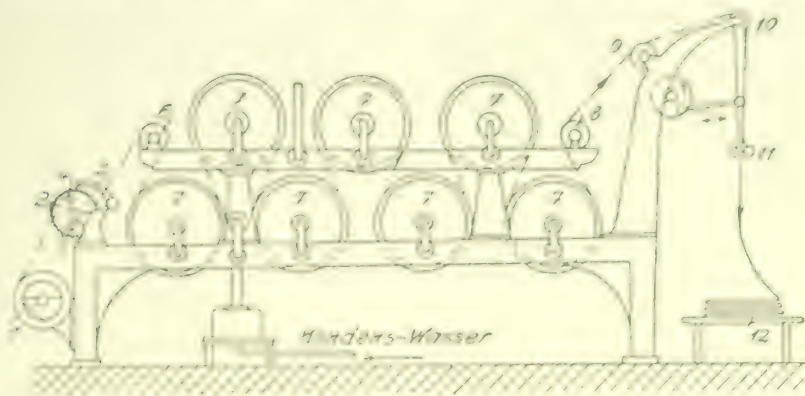


Abb. 172. Zylindertrockenmaschine.

1 Handkurbel; 2 und 3 Sperrvorrichtung; 4 und 5 Leisten; 6 und 8 Breithalter; 7 Trockentrommeln; 9 Leitrolle; 10 und 11 Fächervorrichtung (Legeapparat); 12 Ablegetisch.

besitzt übrigens eine Vorrichtung, mittels welcher die beiden Längsschienen sich um eine gemeinsame Achse, während das Stück aufgespannt ist, verschieben können; hierdurch können dünne Gewebe fädengerade erhalten werden, d. h. Gewebe, in denen durch die Operationen der Wäsche u. s. w. die Schußfäden sich gegeneinander verschoben haben, können wieder in senkrechter Richtung zu den Kettfäden eingestellt werden. Der Handrahmen ist infolge seiner geringen Leistungsfähigkeit nur noch wenig in Gebrauch, und für große Produktion wird jetzt fast überall der Kontinuerahmen verwendet, der auch in verschiedenen Bauarten hergestellt wird. Dieselben bestehen aus eisernen Rahmen von verschiedener Länge, die sich je nach der gewünschten Breite mehr oder weniger entfernen lassen.

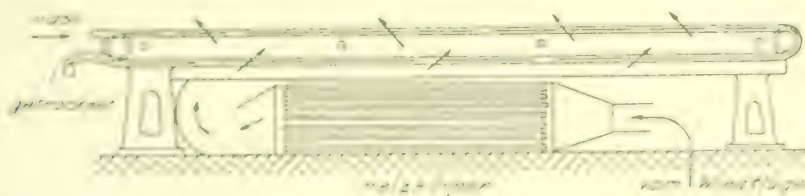


Abb. 173. Kontinuerahmen.

Diese tragen zwei Ketten ohne Ende, welche über zwei Endwalzen laufen, die ihre Fortbewegung bewirken. Von diesen wird das Gewebe mittels Spitzen (Nadeln) oder Kluppen (Klammern) gefaßt, gespannt und fortbewegt, während durch einen Ventilator warme Luft zugeführt wird, die das Trocknen bewirkt. In dem Handrahmen ist das Stück ruhend, hier dagegen läuft es feucht auf der einen Seite der Maschine, die etwas schmaler ist (Einlaßfeld), herein, wird dann in voller Breite über die Trockenvorrichtung geführt und verläßt getrocknet die Maschine auf der anderen Seite.

Diese Bauart bedingt sehr lange Räume; die Einlaßseite und das Austrittsfeld sind räumlich sehr weit voneinander entfernt und können daher nur durch

verarbeitete Arbeiter beaufsichtigt werden. Eine übersichtliche und gedrängtere Bauart wird durch die Etagentrockenmaschine erzielt, die sich in vielen Betrieben vorteilhaft eingeführt hat.

In den kastenförmigen Apparaten wird die zu trocknende Ware durch zwei parallele Spannketten entweder horizontal oder vertikal mehrere Male hin und hergeführt, wobei der Laufweg so lang ist, daß die Ware trocken herauskommt. Um die Maschine für verschieden dicke Ware gebrauchen zu können, kann durch ein Vorgelege die Geschwindigkeit entsprechend vergrößert oder verringert werden. Bei dicken Geweben, die natürlich mehr Flüssigkeit zurückhalten, ist ein langsamerer Gang vonnöten als bei dünner Ware, die sehr rasch trocknet. Wie oben schon erwähnt wurde, ist sowohl horizontale wie vertikale Führung möglich, meistens ist die erstere üblich. Die Erwärmung der Trockenräume erfolgt entweder durch eingelegte Rippenheizrohre, die durch Dampf geheizt werden, oder durch Einblasen von warmer Luft, die mittels eines Röhrenwärmers erzeugt wird. Zweckmäßig wird durch einen Ventilator die mit Wasserdampf gesättigte feuchte Luft abgesaugt.

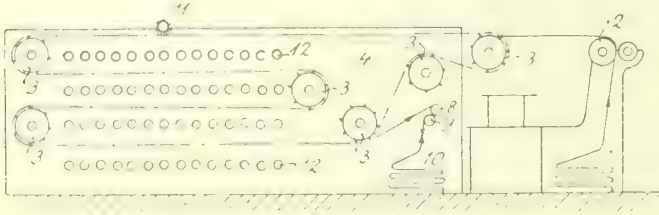


Abb. 174. Etagenrahmen.

1 feuchte Ware; 2 Ausbreitwalze; 3 Kettenrollen; 4 Trockenraum;  
8 und 9 Spannrollen; 10 trockene Ware; 11 Abstreichbürste;  
12 Heizkörper.

Was das Breithalten der Gewebe anbelangt, so sind meist zwei Befestigungsmethoden üblich; entweder wird die Nadelkette oder die Kluppenkette gebraucht. Die Nadelkette besteht aus einer end-

losen Kette, die aus scharnierartigen Kettengliedern zusammengesetzt und mit Nadeln besetzt ist, in die die Leisten der Gewebe mittels zweier Rollen eingedrückt werden. Dafür ist das sog. Einlaßfeld etwas schmaler gehalten als die volle Breite des Gewebes, damit das Aufnadeln durch die bedienende Arbeiterin sicher erfolgen kann. Hierauf erst wird das Gewebe zur vollen Breite gestreckt und wird dann durch entsprechend angelegte Abziehwalzen nach der Trocknung abgenadelt.

In allerneuester Zeit benutzt man auch elektrische Einführungsapparate, die das Aufnadeln automatisch besorgen.

Die Kluppenkette trägt an Stelle der Nadeln eine Reihe von Kluppen; das sind breite Klammern verschiedener Konstruktion, die die Leisten der Gewebe erfassen und festhalten bis zum Austritt aus der Maschine, wo durch eine geeignete Vorrichtung die Kluppe losgelöst und das Gewebe von den Ablegewalzen erfaßt wird. Übelstand der Nadelkette ist, daß die Leisten die kleinen Löcher der Nadelkette aufweisen; bei der Kluppenkette trocknen die Leisten etwas schwieriger, auch sind gewisse helle Farben mitunter metallempfindlich.

Es werden auch Spannrahmen mit Nadelkette nach Art der Hotflue gebaut; die Trocknung erfolgt mit Hilfe einer Reihe von Dampfplatten, die parallel der Gewebebahn, meist vertikal, aufgestellt sind. Die erwähnte Hotflue kann ebensowohl für Appretzwecke, wie für Glattfärberei, Vorbeizen u. s. w. gebraucht werden.

Noppen, Carbonisieren, Sengen, Scheren, Bürsten. Die meisten der genannten Operationen gehören zur Vorappretur und sollen daher auch an späterer Stelle (Gespinstfasern) ausführlicher behandelt werden.

Das Noppen bezweckt die Entfernung von Knöten aus den Geweben, was meistens von Hand mit der Noppzange oder dem Noppelsen, mitunter auch mit Noppmaschinen geschieht.

Beim Carbonisieren werden die in gewissen Wollstoffen noch vorhandenen pflanzlichen Fasern, welche die Farbe nicht oder nur schlecht angenommen haben, entfernt. Dies geschieht, indem man die Ware mit verdünnter Schwefelsäure oder bei saurempfindlichen Farben mit Chloraluminium bzw. Chlormagnesium trinkt und dann höherer Temperatur aussetzt. Die Carbonisiermaschine ist eine Trocknmaschine, die aus zwei Abteilungen besteht: in der ersten Kammer wird die Ware getrocknet, in der zweiten auf ca. 100° C erhitzt. Hierbei wird die Pflanzenfaser zerstört und bei der nachfolgenden Waschoperation (zwecks Entsäuerung unter Sodazusatz) vollkommen entfernt. Es kann die Carbonisation gefärbter Ware selbsttätig nur an Tüchen ausgeführt werden, die carbonisierecht gefärbt sind; vielfach ist das Carbonisieren der losen Wolle oder der ungefärbten Tuche üblich.

Das Sengen hat den Zweck, den Haarflaum durch Abbrennen zu entfernen. Mitit gesengte Ware sieht staubig aus, da der Flaum die Farbe nicht annimmt und daher einen grauen Überzug auf dem gefärbten Boden bildet.

Bei Baumwollware ist es meistens üblich, das Sengen als erste Operation vor dem Bleichen vorzunehmen; mitunter ist allerdings ein Nachsengen nötig, wenn durch langdauernde Färboperationen die Oberfläche der Gewebe flaumig geworden ist. Auch leichtere Wollgewebe müssen öfters gesengt werden. Für gefärbte Ware kommt wohl nur die Gassenge in Betracht. Sie besteht aus einer oder mehreren Gasrampen von der Breite des Stoffes, die mittels zugeführter Luft als Oefläseflamme wirken und über die das zu sengende Gewebe mit einer solchen Geschwindigkeit geführt wird, daß bloß der oberflächliche Flaum verbrennt, die Ware selbst natürlich keinen Schaden erleidet. Je nachdem wird rechtsseitig (bei Körperbindungen z. B.) oder beiderseitig, mit 1–4 Gasrampen gearbeitet. Ausführlicher soll die Sengerei in Verbindung mit der Bleicherei zur Sprache kommen (s. Gespinnstfasern).

Der Zweck des Scherens ist entweder, eine vollkommen glatte Oberfläche zu erzielen, wie dies bei Druckware vor dem Drucken unerläßlich ist, oder aber, insbesondere bei Wollstoffen, Velour, Samt u. s. w., die natürliche oder künstliche Haarlecke auf eine gleichmäßigere Länge zu bringen, wodurch das Aussehen bedeutend gehoben wird. Das Scheren bildet daher eine wichtige Appreturoperation. Bei der vom Trocknen kommenden Ware ist natürlich die Haardecke mehr oder weniger zusammengeklebt, und die Haare liegen größtenteils wirr durcheinander. Um zunächst die Haardecke zu trocknen und die Haare möglichst parallel zu legen, passiert das Gewebe die Bürstenabstrichmaschine, die aus einem Dampftisch mit nachfolgender rolrierender Bürstentrommel besteht. Die Trommel rotiert der Warenrichtung entgegengesetzt. Das nun erfolgende Scheren geschah früher von Hand mit einer großen Tuchschere, was sehr langwierig war und große Kunstfertigkeit erforderte. Heute erfolgt das Scheren wohl ausschließlich auf Schermaschinen mit 1, 2, 3 und 4 Schneidzeugen. Jedes Schneidzeug besteht aus einem wagrecht liegenden festen Untermesser aus gehärtetem Stahl und einem fest darauf liegenden Scherzylinder, der in Schraubenlinien aufgezoogene Schermesser aus 1–1,5 mm dicken Stahlblechseilen trägt. Die Ware wird je nach dem gewünschten Schereffekt — bei Schürscheren über festen Tisch, bei Glattscheren über verstellbaren Doppeltisch — unter den Schneidzeugen hindurchgeführt. Je nachdem das Scheren in der Längs- oder Querrichtung erfolgt, unterscheidet man Längsscher- und Querschermaschinen, eine Zwischenstellung nehmen die Diagonalschermaschinen.

Im In der Längsschermaschine bleibt der Schneideapparat unverrückt stehen und die Ware bewegt sich in der Kettenrichtung ununterbrochen fort; in der Querschermaschine ist dagegen die Ware während des Schnittes ruhend und der Scherapparat wird in der Schußrichtung durch eine geeignete Vorrichtung bewegt. Nach jedem Schnitt rückt dann die Ware ruckweise weiter.

Bemerkt sei noch, daß man mit der Schermaschine auch Musterungen erzeugen kann, indem man das Schneidzeug entsprechend ausgestaltet, oder aber auch, indem man zwischen Schertisch und Gewebe Schablonen anbringt. Die Gewebeteile, die auf den vollen Stellen der Schablone aufliegen, werden kürzer geschoren als diejenigen, die auf den ausgesparten Stellen sich befinden.

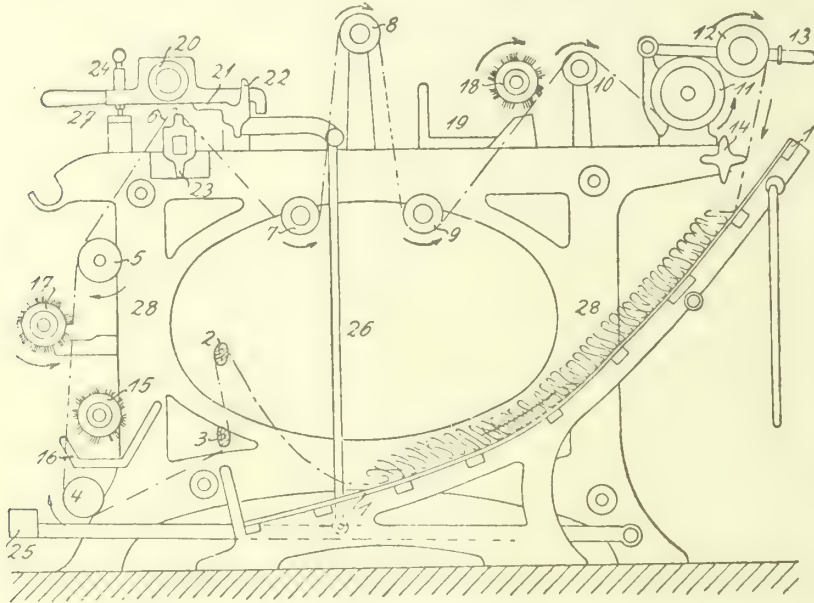


Abb. 175. Längsschermaschine.

1 Lattenkasten; 2 und 3 Spannstäbe; 4 und 5 Leitwalzen; 6 Oberkante des Schertisches; 7, 8, 9 und 10 Leitwalzen; 11 und 12 Abziehwalzen; 13 Griffhebel; 14 Schlagwalze; 15 und 18 Putzbürsten; 16 und 19 Schmutzkästen; 17 Aufstreichbürste; 20 Scherzylinder; 21 Untermesser; 22 und 23 Messerträger; 24 Stellschraube; 25, 26 und 27 Hebelwerk; 28 Tischgestell.

Man baut auch der Schermaschine ähnliche Abschleifmaschinen, die statt des Scherzylinders eine mit Schmirgel belegte Walze besitzen, die ein geringes Schleifen der Gewebeerfläche gestattet, wie dies mitunter bei Seidengeweben nötig ist.

Rauhen. Diese wichtige Appreturoperation hat den Zweck, bei Geweben, die keine glatte Oberfläche besitzen, sondern haarig und wollig sind, Gleichförmigkeit in der Haarlage zu erreichen, wodurch gleichmäßige Lichtspiegelung erreicht und der Eindruck der fertigen Ware erheblich gebessert wird. Weiter hat das Rauhen noch den Zweck, Gewebe mit glatter Oberfläche derart zu verändern, daß eine oder beide Seiten wollig und flaumig werden, wodurch aus glatten und harten Stoffen solche mit weichem wollähnlichen Griff erzeugt werden. Die Herstellung solcher Baumwollstoffe als Baumwollflanell, Kalmuk, Pilou u. s. w. bildet einen außerordentlich wichtigen Industriezweig verschiedener Gegenden.

Zum Rauhen dienten früher ausschließlich die Fruchtköpfe der Kardendistel (dipsacus fullonum); sie ist für gewisse Zwecke durch die Metallkarde ersetzt worden,

findet aber für die Wollappretur immer noch Verwendung, während die Metallkarde insbesondere für Baumwolle oder Halbwollgewebe dient.

Im Prinzip besteht die einfachste Rauhmachine aus einer rasch rotierenden Rauhtrömmel von 700–800 mm Durchmesser, die mit 10–18 Doppelzeilen von Karden, deren Aufmachung in verschiedener Weise erfolgen kann, ausgerüstet ist. Die Ware wickelt sich von einem oberen Warenbaum ab, geht teilweise um die Rauhwalze herum und wickelt sich auf dem unteren Warenbaum wieder auf; dabei wird der obere Warenbaum gelöst. Hierbei wird die Haardrüse der Ware, die in passendem Abstande von der sich viel schneller drehenden Rauhtrömmel vorbeigeht, in richtiger Weise bearbeitet. Es wird dann die Wicklungsrichtung geändert, also von unten nach oben gewickelt und das Verfahren so oft wie nötig wiederholt. Die Produktion einer solchen einfachen Rauhmachine ist, wie ersichtlich sein wird, natürlich beschränkt. Eine schnellere Fertigung des Rauhsens erlangt man durch die Maschinen mit doppeltem Anstrich oder durch Verwendung von Doppelrauhmaschinen, die zwei Rauhwalzen enthalten und durch entsprechende Warenführung einen vierfachen Anstrich (touchement) auf einer Seite ermöglichen.

Es gibt auch Maschinen mit acht Anstrichen und solche, die rechts- und linksseitig rauhen. Das Rauhen der Wollstoffe erfolgt im nassen Zustande, und es

ist zu bemerken, daß das gewünschte Resultat nur in mehreren Passagen zu erreichen ist. Man beginnt mit bereits abgenutzten Karden, um schrittweise zu immer schärferen und neueren Karden zu gelangen. Die Auswechslung der Karden sowie das Putzen derselben bedingen viel Arbeit, und so sind mit der Zeit eben die Rauhmachine mit Metallkarden entstanden. Dabei ist wohl zu beachten, daß die Metallkarde ganz besondere Eigenschaften besitzen muß, um den an sie gestellten Anforderungen zu entsprechen: sie darf weder scharf noch schneidig sein, da sie sonst die Faserchen zerschneiden oder zerreißen würde; dann muß sie eine bestimmte Elastizität besitzen, damit sie nötigenfalls nachgeben kann. Es ist daher verständlich, daß die Metallkardenherstellung die Spezialität gewisser Firmen ist, wie GROSSELIN in Sedan, A. W. FÜRTH u. a. m.

Sie haben in der äußeren Form etwas Ähnlichkeit mit den Karden, die in der Spinnerei Verwendung finden, und werden z. B. von A. MOSKOWITS oder FRANK MÜLLER, M. Gladbach, gebaut. Das Hauptorgan der Rauhmachine mit Metallkarden besteht aus einem großen Tannur, um dessen Peripherie eine Anzahl (12, 24 oder 36) mit Metallkarden bezogener Rauhwalzen gelagert ist. Die Rauhwalzen sind in zwei Serien eingeteilt: halb Strich, halb Gegenstrichwalzen. Die Strichwalzen sind mit den Spitzen der Garnitur in der Richtung der Trömmel und Warenbewegung gerichtet, die Gegenstrichwalzen in umgekehrter Richtung. Die Ware wird über die Rauhtrömmel geführt, wobei die Warengeschwindigkeit geringer

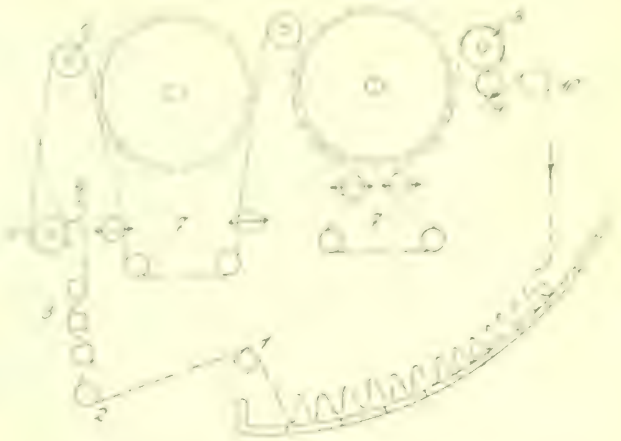


Abb. 176. Schema einer Doppelrauhmaschine.

1 und 3 Spannriegel; 2 und 4 Breithalter; 5, 6 und 8 Leitrollen; 7 und 7' Walzensystem mit Rauhwalzen; 9 und 10 Abziehwagen.

ist als die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen um ihre eigene Achse. Die Antriebsregulierung der Walzen erfolgt durch Veränderung ihrer Umdrehungsgeschwindigkeit und auch durch Veränderung der Warengeschwindigkeit.

Diese Maschinen dienen zunächst vornehmlich für Baumwollwaren, gleichviel, ob dieselben in fertigem oder in rohem Zustand zu rauhen sind, haben sich aber in der letzten Zeit mit großem Erfolge auch in der Wollbranche unter Verdrängung der Naturkarden für Woldecken, Wollflanelle und selbst für Walkware vorteilhaft eingeführt. Für das NaBRAUHEN von Wollstoffen muß die Häkchengarnitur aus rostfreiem Metall bestehen. Der abfallende Flaum kann durch entsprechende Vorrichtungen (Ventilatoren) nach außen befördert werden.

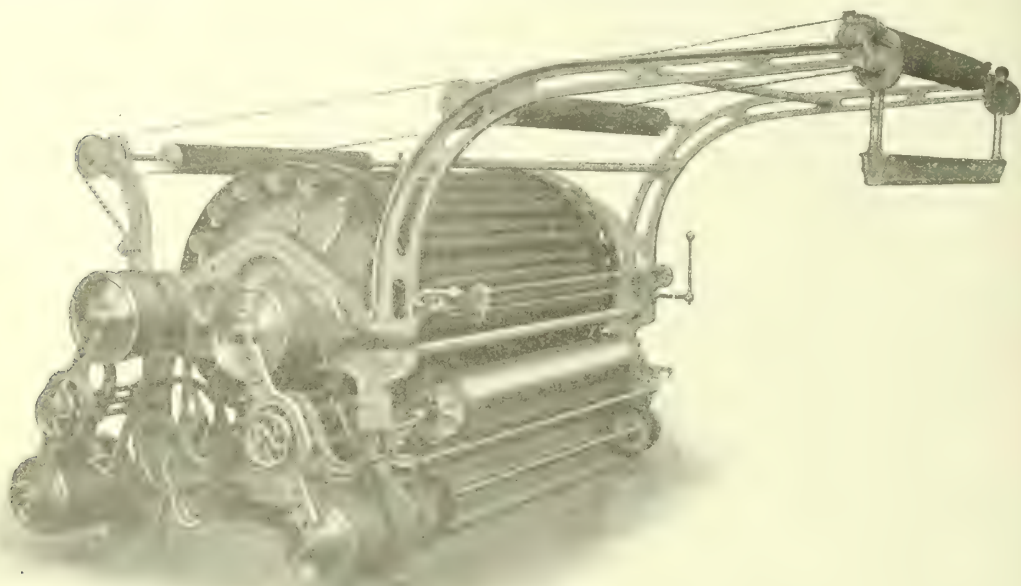


Abb. 177. Universalrauhmaschine.  
(MASCHINENFABRIK A. MONFORTS, M.-Gladbach.)

Auf der Rauhmaschine läßt sich durch Verwendung entsprechender Schablonen auch eine Musterung der Warenoberfläche vornehmen. Es ist eine solche Musterung auch durch lokalen Aufdruck von Substanzen erreicht worden, die als mechanische Reserven wirken und das Eindringen der Metallkarden verhindern.

In Verbindung mit dem Rauhen steht auch das schon besprochene Bürsten, das ein Gleichstreichen der Haardecke bezweckt und diese von lockeren Fasern, Faserenden u. s. w. befreien soll. Das Klopfen auf der Klopfmachine erteilt gewissen gerauhten Wollstoffen eine samtartige Decke.

Anschließend wäre dann noch das Ratinieren und Frisieren zu erwähnen, bei welchen die Härchen der Haardecke zu Knötchen und Zöpfchen zusammengedreht werden. Dies erfolgt von Hand oder auf der Ratiniermaschine. Sie besteht aus einem festliegenden Tisch, über welchen die feuchte Ware langsam hinweggeht. Gleichzeitig wird die Ratinierplatte angedrückt, die mittels Exzentrers so bewegt wird, daß jeder Punkt derselben eine zyklodische Bahn beschreibt. Durch Änderung der Bewegungsart können die verschiedensten Effekte erzielt werden.

**Glätten der Gewebe.** Um den Geweben eine ebene und glatte Oberfläche zu erteilen, kommen je nach der Art derselben verschiedene Operationen in Betracht, die sich auch danach richten werden, ob die Oberfläche der Ware glänzend, matt oder gemustert sein muß. Die vorher gestärkten und getrockneten Baumwollstoffe werden durch Einsprengen angefeuchtet, dann durch Kalandern, Mängeln, Mörieren, Cautrieren und Stampfen (Breile) geglättet bzw. gemustert. Meistens erfolgt das Glänzenmachen bei Baumwollstoffen erst nach Auftragen der Appreturmasse, die die Poren der Gewebe ausfüllt und daher den Stoff zur Glättung besonders geeignet macht. Wollstoffe erleiden heißes Pressen, ebenso Halbwole. Die Einsprengmaschine besteht aus einer oder zwei nach rotierenden Bürsten, welche das Wasser gleichmäßig und fein verteilt auf die in breitem Zustande befindliche Ware verstäuben. Es kann dies auch mittels eines Injektors erreicht werden; auf alle Fälle darf weder zu viel noch zu wenig eingesprengt werden. Nach dieser vorbereitenden Operation erfolgt jetzt das Glänzendmachen, bei Baumwollware fast ausschließlich mit dem Kalandern.

Der Walzenkalandern besteht aus zwei, drei, fünf oder sieben Walzen, zwischen denen das Gewebe in breitem Zustande unter starkem Druck hindurchgeführt wird. Der Druck kann entweder durch Druckhebel, durch Schrauben oder hydraulisch bewirkt werden. Meist werden Papierwalzen in Verbindung mit Metallwalzen gebraucht; auch können die Metallwalzen heizbar sein. Der erzielte Glanz hängt von der vorher aufgetragenen Appreturmasse ab, von der Feuchtigkeit, die

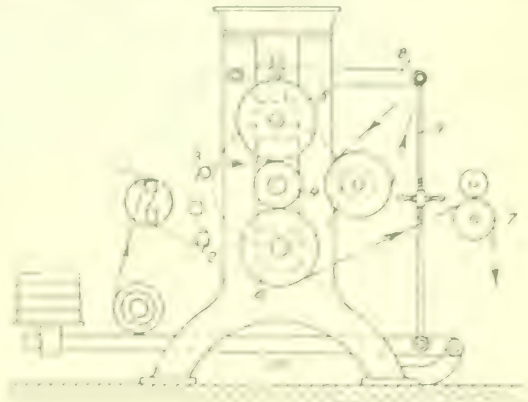


Abb. 178. Walzenkalandern.

1, 2 und 3 Spannriegel; 4 Metallwalze; 5 und 6 Papierwalze; 7 Ablegewalze; 8, 9 und 10 Druckhebelvorrichtung.

beim Einsprengen zugeführt wurde, der Bauart des Kalanders u. s. w., so daß recht verschiedenartige Resultate erzielt werden können. Trägt die eine Metallwalze eine gravierte Musterung, so wird durch den hohen Druck das Muster aufgeprägt; es ist dies das Pressen oder Mörieren.

Der Mörieeffekt entsteht durch den verschiedenen Lichtreflex an den geprägten und nicht geprägten Stellen im Stoff. Wird die Gravur so fein gewählt, daß mindestens 10 Rillen pro mm vorhanden sind, so wird der Lichtreflex einheitlich, und man erzielt einen Hochglanz, der vollkommen an den Seidenglanz erinnert und als Silk-finish auf dem Stikfiniskalandern gegeben wird. In diesem wird die Rillenwalze geheizt und unter starkem hydraulischen Druck an die Ware angeprellt.

Für Samware hauptsächlich, dann auch für Leinenware wird der Stampfkalandern (Breile) gebraucht, in welchem die auf einer Walze aufgerollten Stücke durch auffallende Stampfen bearbeitet werden.

Der Stampfkalandern bildet gewissermaßen den Übergang zur Mangle oder Mangel, in welcher der Stoff in aufgerolltem Zustande unter gleichzeitiger rotierender Bewegung einem hohen Druck ausgesetzt wird. Der durch Mängeln erzeugte Effekt ist ganz eigenartig und durch keine andere mechanische Vorrichtung zu erreichen; durch diese Operation finden sich spiegelnde Flächen in verschiedener Lage, die durch die verschiedene Lichtspiegelung den schillernden Mörieeffekt bewirken.

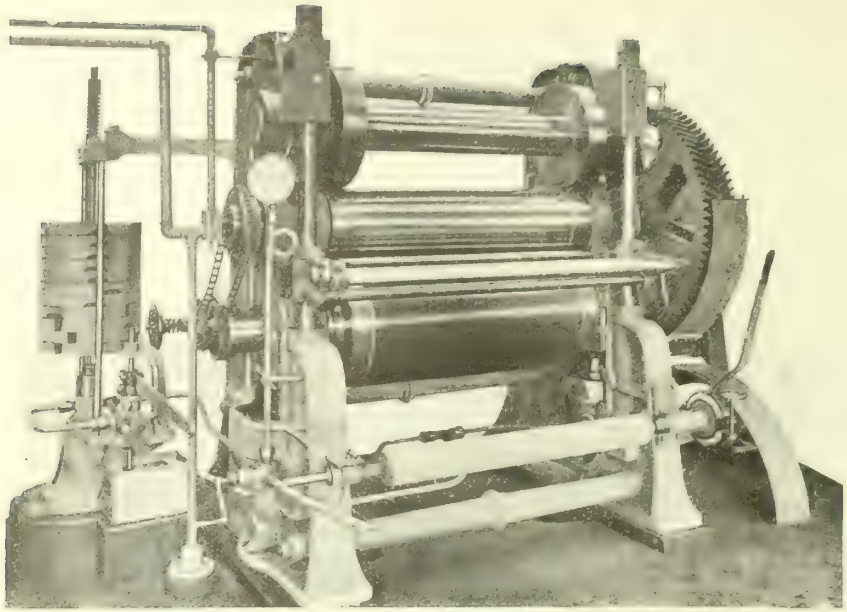


Abb. 179. Silkfinishkalander.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A. G. Zittau i S.)

Es gibt verschiedene Bauarten; die älteste ist die sog. Kastenmangel oder deutsche Mangel, die trotz ihrer geringen Leistungsfähigkeit noch viel gebraucht wird. In neueren Betrieben bedient man sich auch der hydraulischen Mangel.

Sehr viel dient die Mangel auch für Leinenware. Zur Glanzerzeugung auf Wollgeweben dienen das Pressen und Lüstrieren. Das Pressen bezweckt, durch einen starken Druck bei erhöhter Temperatur der Ware Glätte und Glanz zu

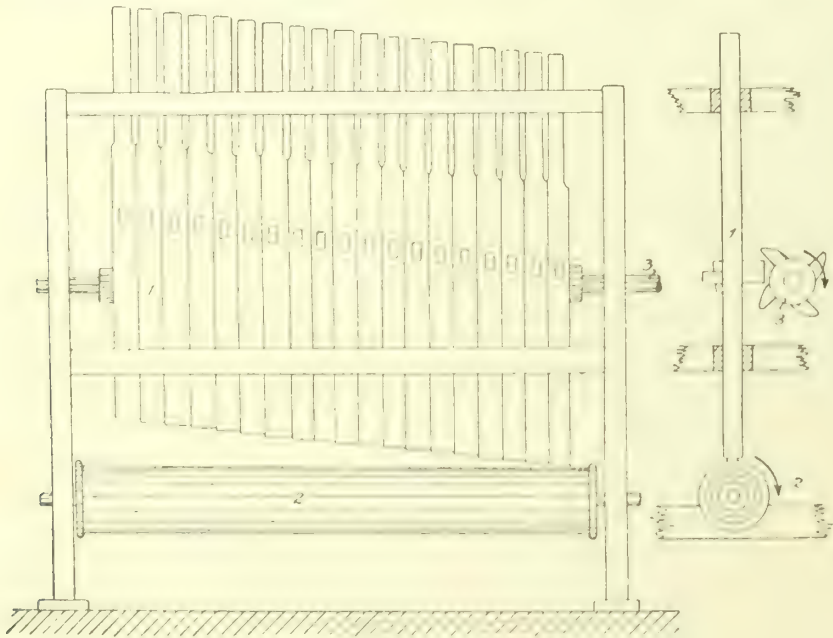


Abb. 180. Stampfkalander.

1 Stampfen; 2 Warenbaum; 3 Daumenwelle

erteilen. Die Stoffe (Tücher, Schüris u. s. w.) werden zusammengefaltet und durch Zwischenlage von Glanzpappe hergerichtet, dann in einer hydraulischen Presse heiß und längere Zeit gepreßt.

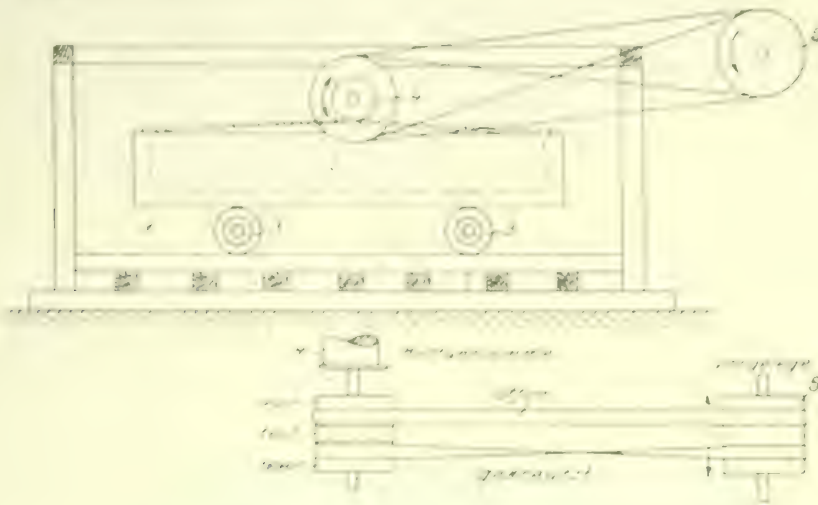


Abb. 181. Kalkmangle.

1 Mangelschale, 2 Mangelschale, 3 Mangelschale, 4 Kettenstange, 5 Antriebshebel.

Für Stückware ist hauptsächlich die Muldenpresse, auch Zylinderpresse genannt, zu gebrauchen.

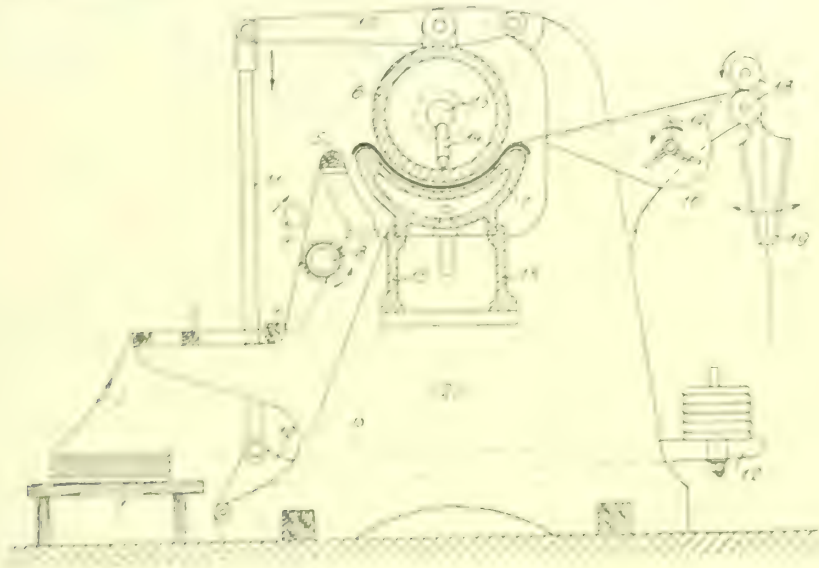


Abb. 182. Muldenpresse.

1 Motor, 2 Gürtel, 3 Schwungrad, 4 Getriebe, 5 Bestreuer, 6 Preßzylinder, 7 Preßmulde, 8 Hülfsmechanismus, 9 Polierwalze, 10 Drehhebel, 11 Zugschrauben, 12 Gewichtstisch, 13 und 14 Dampftrichter, 15 Ventile, 16 Blaseventil, 17 Windkessel, 18 Abfuhrwalze, 19 Feder, 20 Gestell.

Dieselbe besteht aus einer halbkreisförmigen, geheizten Preßmulde mit glänzender Oberfläche und einem geheizten Preßzylinder, die zu glühende Ware geht, zwischen beiden unter starkem Druck hindurch. Ofters wird der Druck ebenfalls auf hydraulischem Wege erzielt. Man baut auch Maschinen mit zwei Preßmulden.

Durch das Pressen erhalten die Wollstoffe einen Hochglanz, der befestigt (fixiert) werden muß, da er sonst durch äußere Einflüsse leiden würde. Dies geschieht durch die Dekatur, auch Krumpfen genannt. Die Dekatur verhindert außerdem noch das spätere Eingehen der Stückware, wodurch nadelfertige Ware erhalten wird. Die Dekatur wird selten mit heißem Wasser, meistens aber mit Dampf bewirkt und kann sowohl in voller wie in halber Breite erfolgen. Sie geschieht entweder auf der Dekaturpfeife, indem man die Ware auf eine durchlöchernte Achse aufrollt und dann Dampf durchströmen läßt, oder auf entsprechend gebauten Dekaturmaschinen. Üblich ist auch die Plattendekatur, ebenfalls mit Dampf ausgeführt, selten die in warmem Wasser bewirkte Naßdekatur.

Zum Glänzendmachen der Woll- und Halbwollgewebe (Seidenwollgewebe) dient weiter das Lustrieren, welches auf der Tatsache beruht, daß der Glanz um so höher wird, je gespannter die Fäden sind. Es wird also das Gewebe möglichst ausgereckt und, um den erzielten Glanz zu fixieren, dämpft man kurz oder passiert über eine heiße Trommel oder verbindet beide Fixierungsarten.

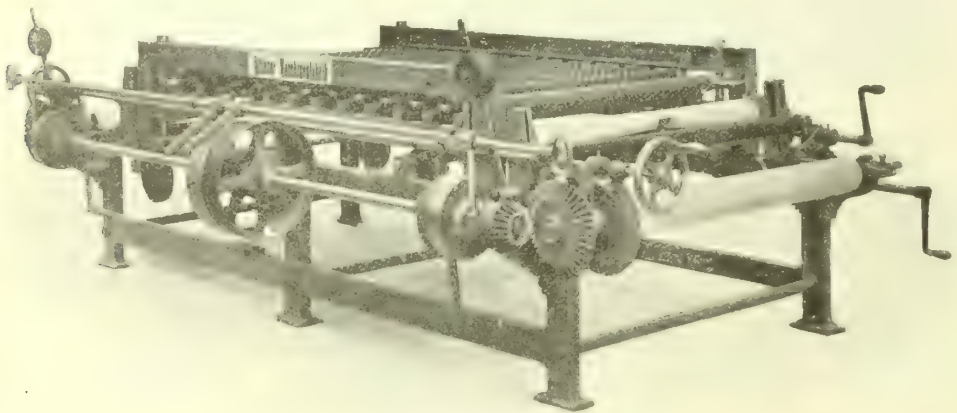


Abb. 183. Appreturbrechmaschine.

(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. S.)

Es gibt hierfür verschiedene Ausführungsarten, die dem Zweck der Anwendung entsprechend ausgewählt werden müssen.

Endlich gibt es Vorrichtungen, um besondere Effekte zu erzielen, so für Hochglanz auf schwarze Futterstoffe (Glacéappret u. a. m.).

Appreturbrechen. Ist durch das Auftragen der Appreturmasse der Stoff zu hart geworden, so muß der Griff weicher gemacht werden durch die Operation des Appreturbrechens, das gleich nach dem Trocknen der gestärkten Gewebe auf dem Spannrahmen erfolgt. Das Brechen kann bei leichter Ware auf dem Handrahmen selbst durch Hin- und Herbewegen der beiden Seitenrahmen geschehen; bei gewöhnlicher Ware erfolgt sie auf den sog. Appreturbrechmaschinen, die aus zwei geriffelten Walzen mit Gummiüberzug bestehen.

Die Walzen können auch spiralförmig angeordnete Erhebungen tragen; beim Hindurchgehen zwischen denselben wird die Ware nicht nur weicher gemacht, sondern auch ausgebreitet. Es gibt noch andere Vorrichtungen, wie die Verwendung mehrerer Knöpfelwalzen, d. h. mit Knöpfen versehener Holzwalzen, dann die Rakelbrechmaschine, bei der das Gewebe über Streichschienen geht, endlich der Palmer (MATHER & PLATT) und andere Bauarten.

Fertigstellen der Ware. Nachdem die Ware die zur Freilegung der Marktfähigkeit nötigen Operationen durchgemacht hat, die je nach der Gewebeart, der Musterung u. s. w. sehr verschieden sein können (vgl. spezielle Appretur), sind noch ergänzende Operationen nötig, die bezwecken, sie in eine bestimmte Form zu bringen. Meist ist für eine gegebene Stoffart eine besondere handhabliche Aufmachung nötig.

Diese Vollendungsarbeiten betreffen das Messen, Zusammenlegen, Falten bzw. Wickeln, Pressen, Heften, Etikettieren und schließlich das Verpacken der Gewebe. Das Messen und Zusammenlegen erfolgt vielfach noch von Hand auf kleinen stehenden Metalltischen, in anderen Fällen mit Hilfe spezieller Meß- und Legemaschinen, die gleichzeitig den Stoff messen (in Metermaß) und auf eine geeignete Unterlage, Bretchen, Pappe u. s. w. aufwickeln. Bei dieser Art der Aufmachung ist natürlich der innere Teil des Stoffes nicht zugänglich, sondern bloß die äußere Lage; bei zusammengelegter Ware kann der Stoff dagegen wie ein aufgeschlagenes Buch Falte für Falte durchgesehen werden.

Bei Wollstoffen wird mitunter ein Papierband mit aufgerollt, welches gleichzeitig das aufgedruckte Metermaß enthält, was für den Detailverkauf sehr praktisch ist. Gewebe Waren werden in ihrer Mitte gefaltet und in dieser Form verkauft. Das Doublieren, wie es genannt wird, erfolgt von Hand oder besser auf der Doubliermaschine. Nun folgt meist das Pressen in hydraulischen Pressen; hierdurch wird der äußeren Falte der Stoffe (Schweifalte) ein glattes Aussehen erteilt, und das Stück erhält seine definitive Form. Dann kommt das Heften, Umwickeln mit Bändern bei leichter Ware, Einnähen der Kanten bei gröberer Ware, Etikettieren mit Angaben über Qualität, Metermaß, ev. Fehler u. s. w., Einschlagen in Papier und andere für den Verkauf nötige Usancen. Bei Weißware werden die Enden öfters mit Hand- oder Maschinenstickerei geziert oder gezeichnet.

### *Spezielle Appretur.*

Nachdem im vorstehenden die zur Ausführung der Appretur dienenden Hilfsmittel geschildert wurden, sollen hier unter Berücksichtigung der einzelnen Gewebearten verschiedene Ausführungsformen angegeben werden.

#### Appretur der Baumwollgewebe.

Am vielseitigsten ist wohl die Appretur der Baumwollgewebe, die sich ganz nach der Bindungsart und auch der späteren Verkaufsstelle richtet. Unter den zahlreichen Gewebearten kann man folgende Untergruppen unterscheiden:

1. Glatte Stoffe, z. B. Baumwollnessel, Madapolam, Kattun, Kaliko, Shirting, Perkalt, Hattin, Indienne u. s. w., die wieder je nach der dichteren oder lockeren Bindung (Fadenzahl von Kette und Schuß pro *qcm*) in verschiedenen Qualitäten geführt werden. Besonders locker gewebte Stoffe sind: Organdy (Mull), Musselin, (Canevas) u. dgl. m. Die Appreturarbeit richtet sich vollkommen nach der zu behandelnden Ware. Die lockeren Stoffe (Organdy, façonnéte Organdy u. s. w.) werden auf der Klotzmaschine sehr stark appretiert, um ihnen Griff zu erteilen. Man stärkt mit einem Appret, der ca. 50 g Weizenstärke, 10 g Kartoffelstärke und 75 g weißes Dextrin pro l enthält. Die Stärke wird zum Verkleistern unter Druck verkocht; das Dextrin wird in warmem Wasser gelöst. Beide Lösungen werden hierauf gemischt, ev. wird noch mit Wasser verdünnt. Die mit Appret beladene Ware kommt dann auf den Handrahmen, wo sie eingespannt und auf die gewünschte Breite gebracht wird (79 cm z. B.). Durch das Hin- und Herbewegen der beiden Seitenführungen werden die Schußfäden zunächst senkrecht zu den Kettenfäden gerichtet, dann die Ventilator

in Betrieb gesetzt. Nach dem Trocknen wird das Stück abgenommen und kommt zum Fertigstellen.

Ähnlich werden die Jaconas behandelt, wobei bei dichterem Gewebe die Appretmasse mit Wasser entsprechend verdünnt wird. Infolge der größeren Widerstandsfähigkeit kann die Ware auf dem Kluppenrahmen fortlaufend getrocknet werden; sie wird dann aufgerollt, gedämpft und schwach zylindriert. Soll der Appret gebrochen werden, so kann dies auf dem Handrahmen erfolgen, indem man während des Trocknens die Seitenführungen hin und her bewegt, wodurch das Zusammenkleben der Fäden verhindert wird, aber doch der Griff, der durch das Auftragen der Stärkemasse erzielt wird, erhalten bleibt.

Die verschiedenen Nesselarten sind bereits vor dem Bleichen gesengt und vor dem Färben oder Bedrucken geschoren worden. Das Stärken erfolgt auf der Paddingmaschine meist mit Stärke oder Stärke und Dextrin; die Konzentration der Appreturmasse richtet sich nach dem zu erreichenden Griff. Für Hemdenkattun nimmt man z. B. ca. 25 g Weizenstärke und 25 g Kartoffelstärke pro l, die man unter Zusatz von etwas Stearin  $\frac{1}{2}$  Stunde kocht; außerdem setzt man 1–3 g Ultramarin pro l Appretmasse zu. Die einseitig oder zweiseitig gestärkte Ware läuft dann auf den Spannrahmen zum Trocknen, dann wird meist schwach kalandriert.

Spezielle Operationen verlangen Futterkattune, Buchbinderkaliko u. s. w., die zur Erzielung von Musterungen auf der Oberfläche der Gewebe durch den Gaufrierkalender mit gemusterten Walzen hindurchgehen. Die schwarzen Futterstoffe, die vielfach noch mit Blauholz schwarz gefärbt sind, werden glaciert.

**2. Geköperte Stoffe.** Zu diesen gehören die verschiedenen Köper oder Croisés, dann die Satins mit Atlasbindung, Barchente, Baumwollmollton u. a. m. Die Satins werden schwach mit Stärke und Dextrinappret versehen, event. unter Zusatz von 2–5 g weißer Seife pro l, um sie geschmeidig zu machen; dann getrocknet auf dem Spannrahmen, aufgerollt, durch Einspritzen befeuchtet und hierauf kalandriert. Glattware, insbesondere Schwarz, wird mit Tragant und Dextrin unter Zusatz von Seife appretiert, und geht zweimal durch die Beetle (Stampfe).

Für gewöhnliche Glanzappretur genügt ein Kalender mit 2 oder 3 Walzen; wird Hochglanz verlangt, so werden solche mit 5 oder 7 Walzen verwendet, außerdem ist neben hohem Druck auch Wärme nötig. Man benutzt also einen Kalender mit geheizter, hohler Stahlwalze (Glanz- bzw. Friktionskalender). Eine besondere Ausführungsform dieses Kalenders ist der Silk-finish mit fein graviert und geheizter Stahlwalze, der besonders auf mercerisierter Ware außerordentlich hohen Seidenglanz hervorruft. Wichtig ist zur Erzeugung desselben, daß der Stoff keinerlei Härte aufweist; von der Druckerei herrührende Verdickung muß also unbedingt entfernt werden. Moiré-appretur wird auf Moiré-Kalandern oder Mangeln erzielt.

Die einseitig oder zweiseitig gerauhten Stoffe (Barchent, Kalmuk, Baumwollflanell, Pilou u. s. w.) werden vielfach vor dem Bleichen geraut. Nach dem Bedrucken bzw. Färben gehen die Stoffe durch Wasser, werden auf dem Rahmen getrocknet; dann gehen sie ein- oder zweimal durch die Rauhaschine, um die Haare wieder aufzurichten; hierauf wird gebürstet, die Haare werden auf gleiche Länge mittels der Schermaschine gebracht und endlich wird fertig gestellt. Gewisse Artikel werden erst nach dem Bedrucken geraut, wodurch das aufgedruckte Musterbild stark verändert wird; man kann auch durch Verwendung passender Reserven die Einwirkung der Rauhaschine verhindern; hierdurch werden ungerauhte Muster auf gerauhtem Grunde erzeugt.

3. Gemusterte Stoffe. Diese sind außerordentlich zahlreich: Baumwolldamast, gemusterte Satins, Piqué oder Doppelton, Baumwollkrepp u. s. w. Die Appretur dieser Stoffe erfolgt größtenteils wie diejenige der eben besprochenen Ware mit Koperbindungen und richtet sich wesentlich nach der Stoffart. Piqués werden meist nur auf dem Foulard genezt, dann auf dem Spannrahmen in der gewünschten Breite ausgespannt und getrocknet.

4. Samtartige Stoffe, wie Baumwollsamt, Baumwollplüsch u. s. w., werden vielfach nur trocken mit Wachs gestrichen, um die Haare in dieselbe Richtung zu legen. Diese Operation wird öfters noch von Hand ausgeführt. Mitunter erfolgt das Aufrichten der Haare durch Bürsten oder Dampfen. Wie bei den Raühoperationen kann das Samtschneiden auch nach den Färbe- und Druckoperationen erfolgen, in diesem Falle ist mitunter ein Stärken der Ware empfehlenswert.

Nachdem die verschiedenen Operationen ausgeführt sind, werden die Stücke meist noch einmal auf Fehler hin revidiert; dann erfolgt das Abmessen, Zusammenlegen bzw. Aufwickeln, Pressen, Heften und Etikettieren. Nun ist die Ware zum Verkauf bereit.

### Die Appretur der Wollgewebe.

Wie in der Wollspinnerei zwei Arten der Verarbeitung der Wollfaser unterschieden werden, erleiden die so hergestellten Stoffe aus Streichwolle und die Kammwollzeuge eine verschiedene Appretierung.

1. Appretur der Streichwollstoffe. Zum Verständnis der hier auszuführenden Operationen sei folgendes über die Wolltuche mitgeteilt. Unter Tuch versteht man Wollstoffe, die leinwandartige Bindung besitzen und, wenn sie vom Wehstuhl kommen, als Loden bezeichnet werden. Durch die Walke gehen sie in Länge und Breite ein und werden stark verfilzt, wobei die Bindungsart verdeckt wird. Tuchartige Gewebe werden auch aus Streichgarn hergestellt; sie unterscheiden sich aber durch andere Bindungsart (Köper) oder durch verschiedene Appretur. Hierzu gehören z. B. die als Köpertuch, Buckskin, Kasimir, Molleton, Coating, Flanell u. s. w. bekannten Gewebe, die je nach der Gegend verschiedene Namen tragen, zum Teil auch Kammwolle enthalten können und denen man gewisse Halbwoilstoffe (Kette: Baumwolle, Schuß: Streichwolle) anschließen kann.

Am umständlichsten ist die Tuchappretur, die daher als Beispiel angeführt werden soll. Der vom Wehstuhl kommende Loden wird durch Noppen von Hand oder auf der Noppmaschine zuerst von Knoten u. s. w. befreit und dann gewaschen unter Zusatz von Seife und Soda (Entgerben vgl. Wäscherei, Gespinstfasern). Nun kommt das Walken, wohl die wichtigste Operation bei der Tuchherzeugung, die den Zweck hat, den Loden zu verfilzen, wobei die Bindung verschwindet und die Filzdecke gebildet, der Stoff daher grüßig und wollig wird. Beim Walken wird der Wollstoff in alkalischer Seifenlösung unter Druck behandelt, wobei die Wollfasern sich ineinanderhaken und verfilzt werden. Erleichtert wird der Vorgang durch Anwendung von Wärme (25–35°), er kann auf den verschiedenen Walkmaschinen (Hammer-, Kurbel- und Walzenwalke) geschehen. Das Walken kann übrigens auch nach dem Färben erfolgen, es ist dann aber Bedingung, daß die Färbungen walkecht sind, unefarbte Ware färbt schneller als gefärbte. Nach dem Walken folgt ein gründliches Waschen, dann Entwässern auf der Schleudermaschine oder Absaugmaschine, hierauf Trocknen und Spannen auf dem Tuchrahmen oder einer passenden Hammer-trockenmaschine. Das nun folgende Rauhen geschieht auf der Raufmaschine, hierauf wird auf der Schermaschine geschoren, wobei entweder die Längssehen- oder

die Querschermaschine Verwendung findet. Rauhen und Scheren werden nach Bedarf mehrfach wiederholt. Das nun durchgeführte Pressen hat den Zweck, durch Andrücken der Fasern in der Wärme einen hohen Glanz zu erzeugen; es erfolgt auf der hydraulischen Plattenpresse oder kontinuierlich auf der Muldenpresse. Das Dekatieren (Krimpen oder Krumpen) soll den durch das Pressen erzeugten Glanz fixieren, andererseits die Fleckenbildung und das Einlaufen beim Naßwerden verhindern. Dies erfolgt auf dem früher besprochenen Dekatiertisch mit Dampf oder auf der Dekatiermaschine. Nun folgt endlich das Fertigstellen, Wickeln und Messen des fertigen Tuches. Das Wolltuch macht also, von der Weberei kommend, folgende Operationen durch: Vorappretur: Entschlichten, Entgerben, Schleudern, Carbonisieren, Entsäuern, Walken, Waschen. Nun folgt das Färben in der gewünschten Nuance. Die Nachappretur begreift dann: Rauhen, Rahmen, Bürsten, Scheren, Dekatieren, Pressen und Fertigstellen.

2. Appretur der Kammwollstoffe. Bei den Kammwollstoffen bleibt die durch die Weberei erzeugte Bindung erhalten; infolgedessen sind auch hier wie bei den Baumwollgeweben die verschiedensten Gewebearten vorhanden, von denen nur wenige Typen erwähnt werden können.

Zu den glatten Stoffen gehört der Wollmusselin, der im Wolldruck eine wichtige Rolle spielt. Die Appretur erfolgt mit Tragantschleim oder dünner Gummilösung, dann wird auf dem Laufrahmen getrocknet, eingesprengt, aufgerollt und mit Filztuch schwach kalandriert. Hierauf wird fertiggestellt. Stoffe wie Orleans, Mohair, Rips u. s. w. enthalten Baumwollkette. Mohair wird mit Seife appretiert, gerahmt, aufgerollt, gedämpft; dann läßt man über Nacht aufgerollt liegen und gibt Hochglanz auf dem Dampfambour (Palmer).

Von den geköperten Stoffen muß vor allem Merino angeführt werden. Soll Merino schwarz gefärbt werden, so sind für die vom Webstuhl kommende Ware folgende Operationen nötig: Vorappretur: Sengen, Entschlichten und Fixieren, Entgerben, Waschen ev. Aufrollen. Nun folgt das Schwarzfärben und die Nachappretur: Gummieren auf dem Foulard, Trocknen auf dem Spannrahmen ev. Ausbreiten auf dem Palmer, Dämpfen auf der Pfeife, Heißpressen und Fertigstellen.

Dann seien erwähnt: Wollatlas, Serge, Tibet und Zanella mit Baumwollkette. Es werden weiter erzeugt gemusterte Gewebe, wie Wolldamaste, samtartige Gewebe, wie Wollsamt und Wollplüsch, dann gazeartige Stoffe, wie Barege u. s. w. Besondere Fabrikate sind die „Tüchel“, die in verschiedenen Gegenden als Kopftuch getragen werden, die Schals, die als Umschlagtücher dienen, die Teppiche, Möbelplüsch, Gobelins u. s. w. Einzelne derselben werden auf dem Druckwege hergestellt, die meisten aber aus gefärbten Garnen in der Weberei. Ganz eigenartige Erzeugnisse sind die in der Gobelinmanufaktur gewobenen Gobelins. Die vom Webstuhl kommende Ware ist in verschiedenen Fällen direkt fertig und wird nur gewickelt und gemessen, in anderen Fällen sind entsprechende Appreturoperationen vorzunehmen.

Die Stoffe mit glatter Oberfläche erhalten eine dem Wollmusselin ähnliche Appretur, d. i. Kalandern und warmes Pressen. Selbstredend wird Füllen oder Stärken bei Wollgeweben niemals vorgenommen, da hierdurch der wollige Griff verloren ginge. Zum Appretieren dient Gummi bezw. Tragant. Bei Tücheln, Schals u. dgl. m. ist vielfach ein Franzen üblich, das von Hand ausgeführt wird. Die genannten Erzeugnisse, wie Gobelins, Teppiche u. s. w. werden meist als Finheiten betrachtet, sind also keine Stückware im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

### Appretur der Seidenstoffe

Da die meisten bunten und gemusterten Seidenstoffe auf dem Wege der Weberei aus gefärbtem Garn hergestellt werden, ist die vom Webstuhl kommende Ware nach dem Messen und Falten fertig. Der bedruckte Foulard wird dagegen appretiert, getrocknet, der Appret geziehen, dann wird geprellt. Seidenstoffe und andere Seidenstoffe werden trocken oder naß appretiert. Bei der Trockenappretur läuft die Ware über stillstehende, geheizte Zylinder, dann folgt das Aufrollen mit glatten Papierbögen als Zwischenlage und Liegenlassen für einige Stunden. Bei der nassen Appretur geht der Stoff unter starkem Druck durch einen zweizylindrigen Kalandrier, dessen untere Walze in eine dünnflüssige Appretmasse aus Gummi, Gelatine u. s. w. eintaucht. Hieran schließen sich Trocknen, Brechen, Pressen u. s. f. an. Für undurchlässige Stoffe (Schurstoffe) werden Festappreturen gebraucht, welche Wachs, Paraffin u. s. w. enthalten, die die Undurchlässigkeit bewirken und den Glanz des Stoffes erhöhen. Besondere Appreturen verlangen dann auch die Seidenstoffe, Plüsch, dann die Seidenbänder, Litzen u. s. w.

### Appretur der Leinengewebe u. s. w.

Grobe Leinenstoffe, die vielfach aus Hanfgarn allein oder mit Leinengarn zusammen erzeugt werden, kommen ohne weiteres in den Handel bzw. werden bloß stark kalandriert (Pack- und Sackleinwand). Andere Leinengewebe werden teils gewaschen oder gepantscht, d. h. von Schlichte und Schmutz befreit, andere, insbesondere die besseren Qualitäten, gebleicht für Tafeltücher, Betttücher, Vorhänge, Servietten u. s. w. Viel Leinengewebe wird auch gefärbt, weniger ist das Bedrucken üblich. Die Bleiche selbst, die zum Teil der Baumwollbleiche ähnelt, soll unter Ge-spüßmaschinen (s. d.) besprochen werden. Die gebleichten Gewebe werden in ähnlicher Weise wie die Baumwollgewebe gestärkt, die Appretmasse enthält meist Stearin, Wachs oder Seife als Zusatzstoffe. Hierauf erfolgt das Trocknen, dann das Glätten, welches vielfach noch auf der Mangel vorgenommen wird. Außerdem finden der Stimpfkalandrier und der Walzenkalandrier Verwendung, je nachdem mehr oder weniger Glanz oder mehr oder weniger ausgesprochene Moirierung verlangt wird.

Die Jutegewebe werden gesengt oder geschoren, um die Härchen zu entfernen; hierauf wird für Weichglaceappretur mehrfach durch die Kalandrier passiert. Wird harte, wenig glänzende Appretur verlangt, so werden die Stoffe, wie bei der Baumwolle, mit Stärkeappret und Leim auf dem Foulard geklotzt, dann auf dem Rahmen getrocknet und fertiggestellt.

Die Hauptverwendung der Jutegewebe ist die Sackfabrikation; ein Teil dient auch als Vorhangstoffe, Portieren, und wird bedruckt. Da die Muster nicht waschrecht zu sein brauchen, so wird bloß getrocknet, dann kurz gedämpft und nach schwachem Kalandrieren fertiggestellt.

**Literatur:** J. DÉPIERRE, *Traité des apprêts*, III. Aufl., Paris 1904 (Baudry & Cie). — MASSOT, *Appretanalyse*, II. Aufl. (Seltzer). — GUINÉE-DÖRRER-GRANDMOUGIN, *Blanchiment et teinture et impression*, 1 vol. Paris 1895. — GROTHE, *Die Appretur der Gewebe*, Berlin 1882 (Springer). — G. MEINER, *Der praktische Appretur*, Leipzig 1875 (Weigel). — ROMEN, *Bleicherei, Färberei und Appretur von Baumwolle und Leinwand*, Berlin 1895. — P. GARDNER, *Mercerisation and Appretur* (Springer). — K. FRIEDLER, *Die Appretur der Bänder und Litzen* (Leipzig 1913).

E. Grundmayer.

**Aqua Zeozoni** (Kopp & Joshi, Berlin) ist eine auf Grund des D. R. P. 253334 hergestellte, fast farblose wässrige Lösung von  $\beta$ -Methyläskuletin, mit wenig Borax versetzt. Soll, ins Auge eingeträufelt, dieses gegen Blendung durch die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes schützen, vgl. RUTHELMANN, *Berl. klin. W.* 1911, 27, und MANNICH, *Ther. Monats.* 1913, 2; s. auch ZERNER.

Zerner.

### Aquarellfarben s. Malerfarben.

**Äquimolekular** sind solche Gewichtsmengen verschiedener Substanzen, die im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen. Äquimolekulare Lösungen enthalten im gleichen Volumen oder (was nicht ganz dasselbe ist) auf die gleiche Gewichtsmenge des Lösungsmittels äquimolekulare Mengen der gelösten Stoffe. Äquimolekulare Lösungen verschiedener Substanzen in demselben Lösungsmittel haben gleichen Siede- und Gefrierpunkt.

K. Arndt.

**Äquivalentgewicht.** Das Äquivalentgewicht erhält man, indem man das Atomgewicht, bzw. das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes durch seine Wertigkeit dividiert. Z. B. ist das Äquivalentgewicht des Aluminiums  $27 : 3 = 9$ , das Äquivalentgewicht der Schwefelsäure  $\frac{1}{2}H_2SO_4 = \frac{1}{2}98 = 49$

K. Arndt.

**Arabinsäure** ist der Hauptbestandteil des arabischen Gummis (s. d. unter Gummi).

**Arachisöl** s. Fette.

**Aräometer** oder Senkwagen sind die bequemsten und in der Technik gebräuchlichsten, wenn auch nicht die genauesten Instrumente zur Messung des spez. Gew. von Flüssigkeiten. Die Aräometer dienen namentlich zur schnellen Bestimmung des spez. Gew. von Säure-, Alkali- und Salzlösungen, ferner zur Untersuchung und Wertbestimmung von Milch, Spiritus, Most u. dgl. Die gebräuchlichste Form des Instruments ist das Skalenaräometer, das eine direkte Ablesung ohne Rechnung erlaubt, wenn man von gelegentlich nötigen Korrekturen für Kaliberfehler und Unterschied zwischen Meß- und Normaltemperatur absieht (vgl. u.). Die fast nie mehr gebrauchten Gewichtsaräometer können hier unberücksichtigt bleiben, ebenso die Präzisionsinstrumente für Spezialzwecke, wie sie in der Meeresforschung u. dgl. verwendet werden.

**Beschreibung und Erläuterungen.** Ein Skalenaräometer besteht aus einem unten mit Schrot oder Quecksilber beschwerten Schwimmkörper von meist kreisrundem Querschnitt und dem angeschmolzenen dünnen, runden Stengel, der oben geschlossen ist und die Skala aus Papier enthält.

Da man dem Instrument früher häufig die Form einer Spindel gab, wird noch vielfach das Ganze „Spindel“ genannt, mitunter auch nur der oberste Teil, den wir, um jedes Mißverständnis auszuschließen, mit dem jetzt gebräuchlicheren Ausdruck „Stengel“ bezeichnen. — Befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit in engen Räumen, wie z. B. die Akkumulatorenschwefelsäure zwischen den Bleiplatten, so gibt man dem Schwimmkörper ausnahmsweise einen flachelliptischen Querschnitt. — Als Gefäßmaterial kommt, von ganz seltenen Fällen abgesehen (Flußsäurearäometer), nur Glas in Frage.

Bedingung ist für jedes Aräometer vollkommen senkrecht Schwimmen, was symmetrische Gestalt des Instruments und symmetrische Verteilung des Ballastes zur Voraussetzung hat, sowie Konstanz des Stengelquerschnitts, zur Vermeidung von Kaliberfehlern. Verwendet man Quecksilber als Ballast, so wird die Ballastkugel häufig als Thermometerkugel ausgebildet, so daß man auch die Temperatur am Instrument ablesen und für Abweichungen von der Normaltemperatur korrigieren kann (s. u.); vgl. Abb. 184; Abb. 185 zeigt die gewöhnliche Form mit Schrotballast.

Das Aräometer sinkt in jeder Flüssigkeit so weit ein, daß das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit gleich dem Gewicht des ganzen Aräometers, vermehrt um das des kapillaren Wulstes an der Berührungsstelle von Glas und Flüssigkeitsoberfläche ist. In spezifisch schweren Flüssigkeiten sinkt das Instrument also

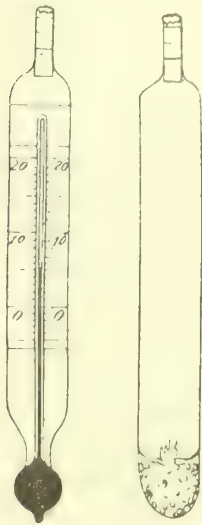


Abb. 184

Abb. 185.

weniger tief ein als in leichteren. Durch geeignete Abstimmung von Volumen und Ballast des Schwimmkörpers, von Länge und Weite des Stengels hat man es in der Hand, für welche spez. Gew. das Aräometer bis an den Ansatz oder bis an das Ende des Stengels eintaucht, d. h., welches der Meßbereich und wie groß die Empfindlichkeit des Instruments ist. Ausgenommen für „Sucharäometer“ wird man aus praktischen Gründen den Meßbereich nicht zu groß, d. h. den Stengel nicht zu lang nehmen und lieber mit Aräometersätzen arbeiten. Ein in der Praxis erprobter Satz von sechs Stück enthält z. B. folgende Meßbereiche: 0,700–0,850; 0,850–1,000; 1,000–1,200; 1,200–1,450; 1,450–1,700; 1,700–2,000. Daneben gibt es für Spezialzwecke viele Modelle mit besonderen kleinen Meßbereichen („Milchprober“, „Alkoholatorenprüfer“ u. s. w.).

Da der Stengelquerschnitt gegen den des Schwimmkörpers klein ist, entsprechen gleichen Differenzen im spez. Gew. nicht gleiche Abschnitte des Stengels, vielmehr rücken die Teilstriche, wenn diese direkt das spez. Gew. angeben, nach oben hin immer weiter auseinander. In der Technik wird aber viel mit gleichmäßig durchgeteilten, sog. Gradaräometern gearbeitet (vgl. folg. Abschn.). Um durch den Einfluß der Kapillarität nicht große und veränderliche Fehler zu erhalten, darf der Stengelquerschnitt nicht zu klein und muß namentlich die Stengeloberfläche sauber sein, besonders bei der Untersuchung verdünnter, wässriger Lösungen. Ist die Meßtemperatur von der Normaltemperatur, bei der das Instrument geeicht ist (meist 15°, seltener 17,5°), erheblich verschieden, so hat man eine Korrektur anzubringen, die sich auf die Änderung des Aräometer Volumens beschränkt, wenn die Teilung direkt das spez. Gew. angibt. Da der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases 0,000025 ist, ist für jeden Grad über Normaltemperatur 0,0025% vom spez. Gew. abzuziehen, für jeden Grad unter Normaltemperatur ebensoviel zuzuzählen. Gibt die Teilung willkürliche Grade oder bei Spezialinstrumenten direkt den Prozentgehalt an, so kompliziert sich die Korrektur und muß nach Spezialtabellen vorgenommen werden.

Verschiedene Teilungen. Neben der rationellen Teilung der Skalen nach spez. Gew. sind in der Technik von alters her noch einige willkürliche Teilungen in Gebrauch, deren einziger Vorzug darin besteht, daß die Skalen gleiche Intervalle haben. Es wäre im Interesse der Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit zu wünschen, daß stets und überall nach spez. Gew. statt nach den willkürlichen Graden gerechnet würde. Denn die allermeisten dieser alten Skalen sind unscharf oder unpraktisch definiert. Namentlich bei der gebräuchlichsten, der nach *Bé* (*Bé*), ist das der Fall; diejenige für leichte Flüssigkeiten ist nicht organisch an die für schwere angeschlossen, die Skala ist öfter reformiert worden, so daß eine ganze Reihe von verschiedenen *Bé*-Skalen in Gebrauch ist, die sich überdies auf verschiedene Normaltemperaturen beziehen.

Die wichtigste ist die „rationelle *Bé*-Skala“ mit der Normaltemperatur 15°. Bedeutet  $d$  die Dichte einer Flüssigkeit bei 15°, auf Wasser von gleicher Temperatur, nicht von 1, als Einheit bezogen, so sind die Grade dieser *Bé*-Skala für schwere Flüssigkeiten ( $d > 1$ ) mit  $d$  durch die Formel verknüpft:  $Bé_{15} = 144,3 - \frac{144,3}{d}$ . Ist  $d$  hingegen kleiner als 1, so gilt die Formel:  $Bé_{15} = \frac{140,3}{d} - 106,3$ . Für schwere Flüssigkeiten gibt die folgende Tabelle i die Beziehung zwischen der wahren Dichte, auf Wasser bei 4° als Einheit bezogen, und rationellen Graden *Bé*. an.

# Aräometer.

Tabelle I.

$d_{15,4}$	$Bé_{15}$	$d_{15,4}$	$Bé_{15}$	$d_{15,4}$	$Bé_{15}$	$d_{15,4}$	$Bé_{15}$
1,00	0,13	1,22	26,13	1,44	44,18	1,66	57,45
1,02	2,95	1,24	28,03	1,46	45,55	1,68	58,48
1,04	5,67	1,26	29,88	1,48	46,89	1,70	59,49
1,06	8,29	1,28	31,66	1,50	48,18	1,72	60,48
1,08	10,81	1,30	33,40	1,52	49,45	1,74	61,44
1,10	13,23	1,32	35,08	1,54	50,68	1,76	62,39
1,12	15,57	1,34	36,71	1,56	51,88	1,78	63,30
1,14	17,83	1,36	38,29	1,58	53,05	1,80	64,20
1,16	20,01	1,38	39,83	1,60	54,19	1,84	65,94
1,18	22,12	1,40	41,32	1,62	55,30	1,85	66,37
1,20	24,16	1,42	42,77	1,64	56,39		

Tabelle II.

Wenn ein richtiges Aräometer mit rationeller  $Bé$ -Skala ( $Bé_{15}$ ) die in der ersten und letzten Spalte verzeichneten Grade anzeigt, gibt ein in derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur schwimmendes Aräometer nach:

$Bé_{15}$	$Bé$	$Bé$ holländ.	$Bé$ amerik.	Balling	Beck	Brix, Fischer	Stoppani	$Bé_{15}$
mit den Normaltemperaturen								
15°	17,5°	12,5°	15°	17,5°	12,5°	15,625°	15,625°	15°
0°	+ 0,05°	- 0,04°	0,00°	0,07°	- 0,05°	+ 0,03°	+ 0,01°	0°
4°	4,12°	+ 3,95°	+ 4,02°	5,61°	+ 4,66°	11,12°	4,61°	4°
8°	8,19°	7,95°	8,04°	11,15°	9,38°	22,21°	9,22°	8°
12°	12,25°	11,94°	12,06°	16,70°	14,09°	33,29°	13,82°	12°
16°	16,32°	15,93°	16,08°	22,24°	18,81°	44,38°	18,42°	16°
20°	20,39°	19,92°	20,10°	27,78°	23,52°	55,47°	23,02°	20°
24°	24,46°	23,92°	24,12°	33,32°	28,23°	66,55°	27,62°	24°
28°	28,52°	27,91°	28,14°	38,86°	32,95°	77,64°	32,22°	28°
32°	32,59°	31,90°	32,16°	44,41°	37,66°	88,73°	36,82°	32°
36°	36,66°	35,90°	36,17°	49,95°	42,38°	99,82°	41,42°	36°
40°	40,73°	39,89°	40,19°	55,49°	47,09°	110,90°	46,02°	40°
44°	44,79°	43,88°	44,21°	61,03°	51,80°	121,99°	50,63°	44°
48°	48,86°	47,87°	48,23°	66,58°	56,52°	133,08°	55,23°	48°
52°	52,93°	51,87°	52,25°	72,12°	61,23°	144,16°	59,83°	52°
56°	56,99°	55,86°	56,27°	77,66°	65,94°	155,25°	64,43°	56°
60°	61,06°	59,85°	60,29°	83,20°	70,66°	166,34°	69,03°	60°
64°	65,13°	63,84°	64,31°	88,74°	75,37°	177,43°	73,63°	64°
68°	69,20°	67,84°	68,33°	94,29°	80,08°	188,51°	78,23°	68°

Tabelle III.

Vergleich eines Aräometers nach Twaddle (Normaltemperatur 60° F = 15,5° C) mit einem Dichtearäometer und einem Aräometer mit rationeller  $Bé$ -Skala (Normaltemperatur für beide 15° C).

°Tw.	Dichte	$Bé_{15}$	°Tw.	Dichte	$Bé_{15}$	°Tw.	Dichte	$Bé_{15}$	°Tw.	Dichte	$Bé_{15}$
0	0,99906	- 0,01	48	1,23883	27,92	96	1,47860	46,79	144	1,71838	60,40
4	1,01904	- 2,82	52	1,25881	29,77	100	1,49858	48,09	148	1,73836	61,36
8	1,03902	5,54	56	1,27879	31,56	104	1,51856	49,36	152	1,75834	62,31
12	1,05900	8,16	60	1,29877	33,29	108	1,53855	50,59	156	1,77832	63,23
16	1,07898	10,68	64	1,31875	34,97	112	1,55853	51,79	160	1,79830	64,13
20	1,09896	13,11	68	1,33873	36,61	116	1,57851	52,96	164	1,81828	65,01
24	1,11894	15,45	72	1,35871	38,19	120	1,59849	54,11	168	1,83826	65,87
28	1,13892	17,71	76	1,37870	39,73	124	1,61847	55,22	172	1,85824	66,70
32	1,15890	19,89	80	1,39868	41,22	128	1,63845	56,31	176	1,87822	67,53
36	1,17889	22,00	84	1,41866	42,67	132	1,65843	57,37	180	1,89820	68,35
40	1,19887	24,04	88	1,43864	44,08	136	1,67342	58,15			
44	1,21885	26,02	92	1,45862	45,46	140	1,69839	59,41			

Alkoholometrie. Neben den Gewichtsprozenten Alkohol werden noch vielfach die „Volumprocente nach Tralles“ benutzt; die Aräometerskalen enthalten häufig beide Angaben. Die Volumprocente drücken aus, wie viel Liter reiner Alkohol, bei 15,56° C gemessen, in 100 bei derselben Normaltemperatur abgemessenen Litern

Gemisch enthalten sind, infolge der Kontraktion beim Mischen und der recht verschiedenen Ausdehnung von reinem und verdünntem Alkohol ist die Trailesche Rechnung unbequem, sie sollte durch die offiziell eingeführte Angabe der Gewichtsprocente ersetzt werden.

Die folgende Tabelle IV dient zur Umrechnung der abgelesenen Traileschen Volumprocente in Gewichtsprocente Alkohol

Tabelle IV.

Vol. % Trailes	Gew. %	Vol. % Trailes	Gew. %	Vol. % Trailes	Gew. %	Vol. % Trailes	Gew. %	Vol. % Trailes	Gew. %
0	0,04	20	10,34	40	33,54	60	52,31	82	76,18
2	1,06	22	18,08	42	35,13	62	56,35	84	78,37
4	3,27	24	19,76	44	37,13	64	58,40	86	80,80
6	4,88	26	21,44	46	38,94	66	60,48	88	83,28
8	6,90	28	23,13	48	40,79	68	62,59	90	85,82
10	8,12	30	24,85	50	42,64	70	64,74	92	88,44
12	9,75	32	26,57	52	44,53	72	66,92	94	91,16
14	11,39	34	28,29	54	46,44	74	69,13	96	93,99
16	13,05	36	30,03	56	48,37	76	71,19	98	96,95
18	14,72	38	31,78	58	50,33	78	73,68	99	98,51

Weitere Tabellen sowie die Eichvorschriften u. s. w. findet man in dem „Handbuch der Aräometrie“ von J. DOMKE und E. REICHENOW, Berlin, Julius Springer, 1912.

W. A. Roth.

**Araroba** s. Drogen.

**Arbeit.** Nach der Definition der Mechanik ist Arbeit gleich dem Produkte aus der wirkenden Kraft in den Weg ihres Angriffspunktes, also kurz:

$$\text{Arbeit} = \text{Kraft} \times \text{Weg}.$$

Nimmt man als Einheit der Kraft das Kilogrammgewicht, d. h. die Kraft, mit welcher die Schwerkraft die Masse 1 kg an der Erdoberfläche (im Meeresniveau unter 45° Breite) anzieht, und als Längeneinheit das m, so erhält man als technische Einheit der mechanischen Arbeit das mkg. Ob die Arbeit etwa darin besteht, daß 1 kg 10 m hoch oder 10 kg 1 m hoch gehoben werden, bleibt sich für die Arbeitsleistung gleich, das Produkt ist in beiden Fällen 10 mkg. Ebenso ist es hier gleichgültig, in welcher Zeit die Arbeit geleistet wird. In der Praxis dagegen kommt es gewöhnlich sehr darauf an, in welcher Zeit eine bestimmte Arbeit erledigt wird, man fragt z. B. bei Dampfmaschinen nach der in der Zeiteinheit von ihnen geleisteten Arbeit, nach dem „Effekt“. Die technische Einheit des Effektes ist die Pferdekraft, gleich einer Leistung von 75 mkg in der Sekunde. Durch Multiplikation mit der Zeit, während welcher die betreffende Maschine ihren Effekt erfüllt, erhält man die von ihr geleistete Arbeit:

$$\text{Arbeit : Zeit} = \text{Effekt}$$

$$\text{Effekt} \times \text{Zeit} = \text{Arbeit}.$$

Wissenschaftliche Einheit der Arbeit ist das Erg, die Arbeit, welche geleistet wird, wenn man gegen die absolute Einheit der Kraft (Dyne) den Weg 1 cm zurücklegt. Die Arbeit 10<sup>7</sup> Erg bezeichnet man mit den Namen Joule. Ein Effekt von 10<sup>7</sup> Erg in der Sekunde heißt ein Watt. Eine Pferdekraft ist gleich 736 Watt.

Einheit der Wärmearbeit ist die Calorie. Die in der Wissenschaft übliche Calorie ist gleich der Wärmemenge, welche 1 g Wasser von Zimmertemperatur um 1° erwärmt. Die Beziehung zwischen der Calorie und der mechanischen Arbeit ist durch die mechanische Wärmetheorie festgelegt:

$$1 \text{ Cal} = 4180 \text{ Erg}.$$

In der Technik nimmt man gewöhnlich den tausendfachen Wert, die große Calorie, welche 1 kg Wasser um 1° erwärmt, als Einheit der Wärmeenergie.

Einheit der elektrischen Arbeit ist die Wattsekunde.

Zwischen der Wattsekunde und der Calorie besteht die Beziehung

$$1 \text{ Wattsekunde} = 0,238 \text{ cal.}$$

Beispiel. Ein elektrischer Strom von 200 Ampère durchfließt eine Kupferschiene und erleidet dabei einen Spannungsabfall von 0,085 Volt; es werden dann in der Sekunde  $200 \times 0,085 \text{ Voltampère} = 17 \text{ Watt}$  geleistet und dadurch  $17 \cdot 0,238 =$  rund 4 cal. in jeder Sekunde der Schiene zugeführt.

In der Technik pflegt man die elektrische Arbeit nach Kilowattstunden, gelegentlich auch nach Kilowattjahren anzugeben:

$$1 \text{ KW-Stunde} = 36,10^5 \text{ Wattsekunden}$$

$$1 \text{ KW-Stunde} = 1,36 \text{ PS-Stunden.}$$

Beispiel. Gemäß dem FARADAYSchen Gesetze sind zur elektrolytischen Abscheidung von 1 Grammäquivalent irgend eines Stoffes rund 27 (genauer 26,8) Ampèrestunden nötig. Beträgt die Badspannung bei einer Chlorkaliumelektrolyse 4 Volt und die Stromausbeute 85%, so sind zur Gewinnung von 1 Grammäquivalent  $\text{KOH} = 56g \text{ KOH}$

$$4 \cdot 27 : 0,85 = 127 \text{ Wattstunden}$$

und für 1 kg Ätzkali

$$127 : 56 = 2,3 \text{ KW-St.}$$

erforderlich.

K. Arndt.

**Arbutin**, Vacciniin, ist ein in den Bärentraubenblättern, *Folia uvae ursi*, von *Arctostaphylos uva ursi*, einer Ericacee, enthaltenes Glykosid. Auch in den Blättern von *Chimophila umbellata* Nutt., von Pirola- und Vacciniumarten findet es sich. Es hat die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und zerfällt bei der Hydrolyse in Hydrochinon und Zucker. Gewonnen wird es aus den Bärentraubenblättern, in denen es sich neben Methylarbutin findet, in der für die Glykosidgewinnung üblichen Weise. Das käufliche Arbutin enthält stets mehr oder weniger Methylarbutin; der Schmelzp. ist demgemäß unscharf. Die Literaturangaben schwanken zwischen 142° und 195°. Das Arbutin aus Tiroler Bärentraubenblättern enthält bis 25%, das aus spanischen nur ca. 5% Methylarbutin. Der Gesamtglykosidgehalt der Droge beträgt bis 7%. Die Trennung des Arbutins vom Methylarbutin gelingt annähernd über die Hexamethylentetraminverbindung (D. R. P. 250884).

Die Synthese und damit die Darstellung chemisch reinen Arbutins gelang zuerst 1912 MANNICH. Aus Hydrochinon und Acetobromglucose entsteht zunächst Tetraacetyl-arbutin, das bei der kalten Verseifung mit Barytwasser Arbutin liefert. Reines Arbutin krystallisiert mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ ; das Krystallwasser entweicht bei 100° oder beim Trocknen im Vakuum. Reines, wasserfreies Arbutin besitzt einen doppelten Schmelzp.: erst 163–164°, dann 199–200°;  $n_D = 1,6034$ . Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, kaum in Äther. Arbutin wurde in Dosen von 0,15–0,3 g an Stelle der *Fol. uvae ursi* als Blasendesinfiziens empfohlen, besitzt indessen nicht die volle Wirkung der Droge und konnte sich demgemäß nicht behaupten.

Zernik.

**Arecolin, Arecaidin.** Diese beiden Alkaloide finden sich neben Arecain  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Guvacin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$  und Cholin in den Samen der Arekapalme (*Areca Catechu* L., *A. Guvaca* M.), den sog. Betelnüssen (Arekanüssen) vor. Das erstere, Arecolin  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$  ist der Methylester des letzteren, Arecaidin  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Beziehung der beiden zueinander wurde zuerst von E. JAHNS festgestellt (A. Ph. 229, 669 [1897]). Arzneilich angewendet wird das Arecolin meist

in Form seines bromwasserstoffsauren Salzes. In der Droge findet sich alles Alkaloid zu etwa 0,5% (*Ph. Helvet. IV*) an Gerbsäure gebunden vor.

Zur Darstellung werden nach JACOBI die gepulverten Arecanüsse mit verdünnter Schwefelsäure kalt ausgezogen und aus dem eingeconcentrierten Auszuge der Baven mit Kaliumwismutjodid ausgefällt. Der Niederschlag wird darauf mit Natriumcarbonat zerlegt, die abfiltrierte Lösung bis zur Sympkonzentration eingedampft und nach Zusatz von Bariumhydroxyd mit Äther ausgeschüttelt, der nur das Arecolin aufnimmt, letzteres bleibt nach dem Verdampfen des Äthers als ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion zurück. Einfacher als auf die genannte Art läßt sich das Alkaloid aus der Droge in der bei Aconitin genannten Art gewinnen. Zur Reinigung der Base führt man zweckmäßig diese in das bromwasserstoffsäure Salz über, zerlegt dieses wieder mit Soda und nimmt mit Äther das Alkaloid auf. Die reine Base ist farb- und geruchlos und in Wasser alkalisch, Äther- und Chloroform leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 200°. Sie bildet leicht lösliche, meist krystallisierbare Salze, deren Lösungen mit Jodlösung, Bromwasser, Quecksilberchloridlösung, Kaliumwismutjodidlösungen geben, nicht aber mit Platinchloridlösung und Tanninlösung (*D. A. B. 5*, Arecolin, hydrobromic). Durch Erhitzen des Arecolins mit Salzsäure auf 150° oder durch Kochen mit Kalilauge oder Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Arecaidin zerlegt, aus dessen methylalkoholischer Lösung es durch Veresterung mit Hilfe von Salzsäure zurückgebildet werden kann. Die Überführung des natürlich vorkommenden Arecanins in Arecolin dürfte eine praktische Bedeutung für die Fabrikation wohl kaum haben.

Dem Arecolin fehlen charakteristische Reaktionen. Über das Verhalten gegenüber verschiedenen Reagentien hat C. REICHARD in *Ph. Zentralh.* 52, 711 [1911] Angaben gemacht.

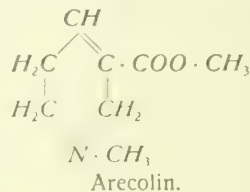
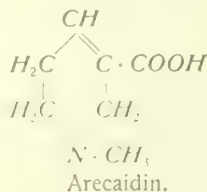
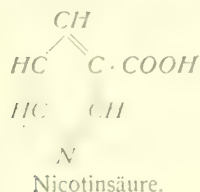
Zur Bestimmung des Arecolins in den Samen hat *Ph. Helvet. IV* die Methode von PANCHAUD aufgenommen. Darnach werden 12 g feingepulverte Samen in einer 250 cm fassenden Arzneiflasche mit 120 g Äther (*spez. Gew.* 0,720) übergossen und während 15 Minuten häufig umgeschüttelt. Man fügt dann 5 cm Ammoniak (*spez. Gew.* 0,960) hinzu, schüttelt während einer Stunde häufig und kräftig durch und läßt absitzen. Hierauf gießt man 100 g der ätherischen Lösung (= 10 g Samen) durch einen Bausch gereinigter Baumwolle in einen Kolben von 300 cm Inhalt und destilliert den Äther ab. Den Rückstand übergießt man mit 5 cm absolutem Alkohol, gibt nach dem Lösen 10 cm Wasser, 3 Tropfen Hämatoxylin (1:100) und 30 cm Äther hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  Normalsalzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wässrigen Schicht. Hierauf fügt man 30 cm Wasser hinzu und titriert unter häufigem Verschließen und kräftigem Schütteln des Kolbens zu Ende, bis die wässrige Lösung eine citronengelbe Färbung angenommen hat und eine weitere Aufhellung nach erneutem Schütteln und Umschwenken nicht mehr eintritt. Jedes cm Säure entspricht dann 0,151 g Arecolin.

Das auch in einige Arzneibücher (*D. A. B. 5*, *Ph. Helvet. IV*) aufgenommene Bromhydrid (Arecolinum hydrobromicum  $C_7H_7NO_2 \cdot HBr$ , Mol.-Gew. 236,04) wird durch genaue Neutralisation der Base in konzentrierter alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure erhalten. Das Präparat soll aus feinen, weissen, luftbeständigen Nadeln bestehen, die sich in Wasser und Weingeist leicht, in Äther und Chloroform aber schwer lösen und nach dreitägigem Aufbewahren über Schwefelsäure (*D. A. B. 5*) einen Schmelzp. von 170–171° zeigen. Die wässrige Lösung darf Lackmuspapier kaum röten und wird auch durch Kalilauge nicht gelbt. Das Salz ist ein starkes Herzgift und dient als Darmwärmittel und Myoticum, als Ersatz des Physostigmins sowie hauptsächlich in der Tierheilkunde bei Kolik der Pferde als Abführmittel.

Das Arecaidin  $C_7H_7NO_2 = H_2O$  ist die Carbonsäure des Arecolins. Bei der Darstellung des Letzteren nach dem JACOBISCHEN Verfahren findet es sich in dem ätherisierbaren Alkaloidmischel. Indessen ist die Darstellung hieraus im reinen Zustande eine schwierige. Zweckmäßig wird Arecolin mit Barytwasser gekocht, dann der Baryt

mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Einmaliges Umkrystallisieren des Produktes aus 60–70%igem Weingeist genügt, um das Arecaidin vollkommen rein zu erhalten. So bildet es farblose, luftbeständige, bei 223–224° schmelzende Tafeln, welche in Wasser leicht, in Äther und Chloroform unlöslich und in starkem Weingeist wenig löslich sind.

Interessant in der Chemie des Arecaidins sind die Synthesen, die es als N-Methyltetrahydronicotinsäure erscheinen lassen und sowohl von dem cyclischen System der Nicotinsäure ausgehen wie auch von einfachen nichtcyclischen Verbindungen (JAHNS l. c.; H. MEYER, *M.* **23**, 22 [1902]; A. WOHL u. A. JOHNSON, *B.* **40**, 4712 [1907]). Aus diesen Synthesen ergeben sich die folgenden Formeln:



*Jos. Klein.*

**Argaldin** (A. DERING, Fürth), ein mit abgebautem Eiweiß hergestelltes Silberpräparat, das, auf Schleimhäute gebracht, Formaldehyd abspaltet, wurde in Form von Salbe und als Lösung 1912 in Handel gebracht, ohne nähere Angaben über Zusammensetzung oder Anwendung. Möglicherweise handelt es sich um ein dem Sophol (s. d.) nahestehendes Präparat.

*Zernik.*

**Argatoxyl** s. Arsenverbindungen, organische (S. 584).

*Zernik.*

**Argental, Argentan**, s. Neusilber.

*Oberhoffer.*

**Argentamin** (Schering), Liquor Argentamini, ursprünglich eine nach D.R.P. 74634 hergestellte Lösung von 8% Silberphosphat in einer 15%igen Äthylendiaminlösung, besteht gegenwärtig in einer Lösung von 10 T. Silbernitrat und 10 T. Äthylendiamin in Wasser. Argentamin reagiert alkalisch und gibt weder mit eiweißhaltigen noch mit kochsalzhaltigen Lösungen Niederschläge. Mitte der Neunzigerjahre des vorigen Jahrhunderts an Stelle des Silbernitrats zu Injektionen empfohlen; es übertrifft jenes an Tiefenwirkung, ist aber durch die neueren Silber-eiweißpräparate in den Hintergrund gedrängt worden.

*Zernik.*

**Argent français** (Argent-Ruolz) ist Neusilber, in dem das Zink durch Silber ersetzt ist. Es enthält:

	Kupfer	Nickel	Silber	Zink
	35–50	25–30	20–30	0
Ein Odessaer Fabrikat enthält:	42,53	8,54	33,26	15,66

Die Legierung dient zur Herstellung von Kunstgegenständen.

*Oberhoffer.*

**Argentine.** Hierunter versteht man auf chemischem Wege hergestelltes, fein verteiltes Zinn. Zu seiner Gewinnung wird nach PUSCHER (Kunst und Gewerbe 1882, 16) Zinnsalz in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und in diese Lösung Zink in Form von Streifen oder Stäben hineingestellt. Hierbei schlägt sich dann das sehr fein verteilte metallische Zinn als graubraunes Pulver nieder, das filtriert und ausgewaschen wird.

Es wurde im Jahre 1829 zuerst in England für den Zeugdruck verwandt, indem ein Gemisch von Argentine mit einer ammoniakalischen Casein-Lösung angerührt und die so hergestellte Druckfarbe dann auf das Gewebe aufgetragen wurde. Durch heiße Kalander wurde dann der Metallglanz erzeugt. Heute dient Argentine hauptsächlich zur Herstellung von gestrichenem Metallpapier. Zu diesem Zweck

wird die Argentine ähnlich wie beim Zeigdruck mit einem Klebemittel angerührt auf weißes Papier aufgetragen und dieses durch Kalambrieren glänzend gemacht.

*F. Löwenroth*

**Argentol**, o-oxychinolin-maullösbares Silber, als Silbersalz des Chininsols (s. d.),  $C_{12}H_5N \cdot OH \cdot SO_3 \cdot Ag$ , gelbliches, schwer lösliches Pulver, das sich bereits beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers zersetzt. Silbergehalt 31,7%. Wurde s. Z. in Tanninum an Stelle des Silbernitrat in Substantia als Wundstreupulver empfohlen, hat aber keine Bedeutung erlangt.

*Zernik.*

**Argon**, Ar, Atomgewicht 39,98, ist eines der sog. „Edelgase“, die in der atmosphärischen Luft als normale Bestandteile enthalten sind. Es wurde im Jahre 1894 von RAYNEY und RAYLEIGH bei Gelegenheit genauerer Untersuchungen über den Luftstickstoff entdeckt und von ihnen Argon nach dem griechischen ἄργος (träge) genannt, weil es mit keinem Element eine elementare Verbindung bildet, also chemisch vollkommen träge ist.

In 1000 ccm Luft sind 0,37 ccm und in 1000 g Luft sind 1,29 g Argon enthalten; 1 l Argon wiegt unter Normalbedingungen (0°: 760 mm) 1,782 g, es ist also 1,38mal schwerer als Luft. Es ist ein atomartiges Gas; unter die kritische Temperatur  $-121^\circ$  abgekühlt, wird es bei dem kritischen Druck von 50,6 Atm. flüssig, kocht bei  $-186,0^\circ$  und erstarrt bei  $-189,6^\circ$  zu einem weißen Schnee.

Über Herstellung und Verwendung des Argons und über die anderen Edelgase Helium, Neon, Krypton und Xenon siehe Näheres unter Edelgase. *M. v. Unruh.*

**Argonin** (M. L. B.), Caseinsilber, wurde ursprünglich nach D. R. P. 82951 gewonnen durch Fällen einer neutralen Caseinkaliumlösung mit Silbernitrat und Alkohol. Feines, grauweißes Pulver, in Wasser mit ganz schwach alkalischer Reaktion. Silbergehalt früher 10, jetzt ca. 4,2%. Die wässrige Lösung opalesciert; sie gibt mit Eiweißlösungen keinen Niederschlag und darf auch durch Kochsalzlösung nicht sofort gefällt werden. 1945 von LIEBOWITZ in den Arzneischätz eingeführt und als reizloser Ersatz des Silbernitrats empfohlen; Anwendung meist in 1–2% iger Lösung.

*Zernik.*

**Arguzoid**, s. Neusilber.

*Oberhoffner.*

**Argyrol** (A. C. Barry Co., Philadelphia U. S.), als Silberverbindung des Geradenperiods Gladin mit 30% Ag deklariert, ein dunkelbraunes, in Wasser leicht lösliches Pulver, wird als Ersatz des Silbernitrats in 1–5% iger Lösung empfohlen. In Deutschland kaum angewendet.

*Zernik.*

**Argyrolith**, s. Neusilber.

*Oberhoffner.*

**Arhovin** (GOEDECKE & CO., Berlin-Leipzig), s. Z. deklariert als „Diphenylamin. Thymylbenzoesäure“, auch als „Additionsprodukt des Diphenylamins und der esterifizierten Thymylbenzoesäure“ mit einer chemisch unmöglichen Formel, ist, wie ALEXANDER nachwies, ein flüssiges Gemisch aus Diphenylamin, Thymol und Benzoesäureäthylester; in den Gelonida Arhovini ist letzterer durch Harzbenzoesäure ersetzt. Empfohlen als internes Antigonorrhoeicum an Stelle der Balsamica; Dosis 0,5 g mehrmals täglich.

*Zernik.*

**Aristochin** (RIGBY und ZIMMER), Methylenkohlenstoffester, das neutrale Carbonat des Chinins,  $CO < \begin{smallmatrix} O & C & H & N & O \\ O & C & H & N & O \end{smallmatrix}$  wird erhalten nach D. R. P. 105000 durch Einwirkung von Phosgen oder Diphenylcarbonat auf Chinin. Weißes, kristallinisches Pulver, SCHMIDT, 1899 (Handelsprodukt stammt von ca. 1879), unlöslich in Wasser, kaum in Äther und Petroläther, leicht in Alkohol und in Chloroform. Vermag sowohl mit 1 wie mit 2 Mol. Salzsäure lösliche Salze zu bilden. Chinin-

gehalt 0,1%. Empfohlen seit 1902 als geschmackfreier Chininersatz ohne Nebenwirkungen, insbesondere bei Keuchhusten. Dosis 0,5–1 g ein- bis mehrmals täglich, Kinder 0,2–1,5 g täglich.

Zernik.

**Aristol (Bayer)**, Dithymoldijodid, Thymotol, Annidalin, Thymolum bijodatum, wird dargestellt nach *D. R. P.* 49739 durch Fällen einer alkalischen Thymollösung mit Jod-Jodkaliumlösung und Trocknen des Niederschlags bei mittlerer Temperatur. Hellrotbraunes, voluminöses Pulver von schwach aromatischem Geruch, neutraler Reaktion, unlöslich in Wasser und in Glycerin, löslich bis auf einen geringen Rückstand in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Jodgehalt rund 45%. Seit 1890 bewährt als Jodoformersatz in Substanz, bzw. in 10% iger öligem Lösung oder in Salbenform.

Zernik.

**Arkometall** oder französisches Tombak, s. Messing.

Oberhoffer.

**Arnika** s. Drogen.

**Aroform** (HOECKERT & MICHALOWSKY, Neu-Kölln), Nachahmung von Formamin; parfümierte Tabletten aus Paraformaldehyd und Milchzucker.

Zernik.

**Arrak** s. Äthylalkohol und Trinkbranntwein.

**Arrhénal** s. Arsenverbindungen, organische.

Zernik.

**Arrowroot** s. Stärke.

**Arsacetin** s. Arsenverbindungen, organische (S. 584).

Zernik.

**Arsan** s. Glidine.

Zernik.

**Arsanämin** (P. PAUL LIEBE, G. m. b. H., Dresden), als „Verbindung des Anamins (s. d.) mit Arsen“ deklariert, soll 0,0076% As, 0,2% Fe (als Ferrisaccharat) und 2,5% Pepsin enthalten.

Zernik.

**Arsen**, As, Atomgewicht 75, bildet mit Phosphor und Antimon eine Gruppe von Elementen, die durch ihre Eigenschaften sowie den Bau und die äußere Form ihrer Verbindungen einander sehr nahe stehen. Arsen selbst ähnelt äußerlich den Metallen. Es tritt in wenigstens 3 allotropen Modifikationen auf, deren erste die altbekannte krystallinische grauweiße Masse ist. *D* 5,8726–5,728. Arsen ist metallglänzend, krystallisiert rhomboedrisch, nicht sehr hart, sehr spröde. Es verdampft bei ca. 449,5°, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf soll nach neueren Untersuchungen nicht citronengelb, sondern farblos sein. Die Dampfdichte ergibt bei 1300° die Formel  $As_4$ , bei 1750°  $As_2$ . Beim Abkühlen des Dampfes entsteht neben dem grauen auch amorphes schwarzes Arsen, von HITTORF und BETTENDORF entdeckt. Es hat das spez. Gew. 4,7 und geht bei ca. 360° in die graue – beständigste – Modifikation über. Gelbes, reguläres Arsen, durch intensive und schnelle Abkühlung des Arsensampfes erhalten, ist in Schwefelkohlenstoff löslich und sehr unbeständig. *D* 3,9 (ERDMANN und v. UNRUH, *Z. anorg. Ch.* 32, 437 [1902]; STOCK und SIEBERT, *B.* 38, 966 [1905]; LINCK, *B.* 32, 892 [1899]). Schließlich kann man Arsen auch in kolloidaler Form erhalten, wenn man Arsenverbindungen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Schutzkolloiden reduziert (*D. R. P.* 202561; cf. TH. SVEDBERG, *B.* 39, 1712 [1906]). Über graues und braunes Arsen s. F. FRANK und C. EHLERS, *A.* 400, 268 [1913].

Gepulvertes feuchtes Arsen erhitzt sich unter Oxydation zu Arsentrioxyd von selbst. An der Luft erwärmt, verbrennt es mit blauer Flamme unter Entwicklung von Knoblauchgeruch, der ihm selbst, nicht etwa dem gebildeten Trioxyd (s. Arsenverbindungen) eigen ist; im Sauerstoffstrom verbrennt es mit glänzend weißem Licht. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu arseniger Säure, konz. Säure oder Königswasser oder schmelzendes Nitrat zu Arsensäure. Chlor führt das Metall unter Licht-

erscheinung in Arsenchlorid über, nachfolgender Wasserstoff in Arsenwasserstoff. Salzsäure ist bei Luftabschluß ohne Wirkung. Bei Luftzutritt entsteht Arsentrioxyd, das weiterhin Arsenchlorid bildet. Verdünnte Schwefelsäure reagiert nicht, konz. wird unter Bildung von arseniger Säure zu schwefeliger Säure reduziert. Kochende Alkalilösungen oder schmelzende Alkalien gehen unter Wasserverlustentwicklung Arsenik. Im Gemisch von Arsen und Kaliumchlorat explodiert durch Schlag. Mit Metallen vermischt sich Arsen zu meist spröden Legierungen. Ein Gehalt von 0,05 bis 0,08% Arsen macht beispielsweise Gold schon spröde. Beim Rösten geben Arsenmetalle arsenreiche Metalloxyde, bei chlorierenden Röstung Arsenchlorid. Legierungen von Arsen mit Schwermetallen geben, bei Luftabschluß erhitzt, ein Sublimat von metallischem Arsen, halten aber auch bei den höchsten Temperaturen einen Teil des Arsens fest, so namentlich die Verbindungen mit Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer.

Von den Schwefelverbindungen des Arsens besitzt namentlich das Arsendisulfid (Realgar) und das Arsentrisulfid (Auripigment) technisches Interesse (s. Arsenverbindungen).

Wie Phosphor liefert auch Arsen eine Wasserstoffverbindung, den Arsenwasserstoff,  $AsH_3$ . Es sind ferner zwei Chloride,  $AsCl_3$  und  $AsCl_5$ , bekannt.

Alle Arsenverbindungen sind für Pflanzen und Tiere, gleichgültig, ob sie niedriger oder höher organisiert sind, heftige Gifte. Sie vermögen ferner auch manche anorganisch-chemischen Reaktionen zu beeinträchtigen („Kontaktgifte“). Diese Eigenschaften geben Veranlassung, die analytischen Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Arsens aufs Sorgfältigste auszuarbeiten und ferner die größte Achtung auf die Reinigung der Reagenzien, Gase und Flüssigkeiten von dem Arsen zu verwenden.<sup>1</sup>

Wie andere Gifte können auch Arsenderivate in geeigneter Dosis als Heilmittel dienen. Man kann ferner durch Angewöhnung Tiere und Menschen bis zu einem beträchtlichen Grade arsenfest machen, so daß sie das Mehrfache der tödlichen Gabe ohne Schaden vertragen.

Historisches. Im Altertum waren nur die beiden Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt, das rote Schwefelarsen, Realgar, und das gelbe, Auripigment. Erstere Bezeichnung rührt von THEOPHRASTOS, einem Schüler des ARISTOTELIS, letztere von PLINUS her. Beide Substanzen fanden als Heilmittel und Malerfarben Verwendung. Im 8. Jahrhundert soll der Araber GIBBER den weißen Arsenik, das Arsentrioxyd, entdeckt haben. Es wird im 11. Jahrhundert durch RÖSTEN von Schwefelarsen dargestellt, von ACUVENNA als giftiges Arsenicum album benannt und 4 Jahrhunderte später von BASILIUS VALENTINUS als Huttenrauch bezeichnet, also um diese Zeit schon huttenmännisch aus Kiesen gewonnen. Arsenmetall wurde im 13. Jahrhundert aus Arsenik und den Schwefelarsenverbindungen durch Schmelzung erhalten, eine Tatsache, die nach BERTHELOT (*A. ch.* [6] 13: 430 [1858]) schon den griechischen Alchimisten bekannt war. Aber erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts wurde das Element durch Sublimation hergestellt. Die Arsensäure und der Arsenwasserstoff wurden 1775 von SCHEELE entdeckt.

Ferner sind die Namen MACQUER (1746), CAHET (1760), MÜNNET (1773), RINGMANN (1777), FLÄHEMANN (1786), PROUST (1801) und V. ROSE (1806) u. a. m. mit der Geschichte des Arsens verknüpft.

<sup>1</sup> Aam. Berührung von Realgar, s. bei D. R. P. 106715, 159470, 2/1847, d. auch Arsenchlorid.

Vorkommen, wichtigste Mineralien. Arsen gehört zu den vagabondierenden Elementen. Rein findet es sich gleich seinen Derivaten nur selten in größerer Menge, in anderen Mineralien beigemischt aber fast überall. Am verbreitetsten sind seine Verbindungen mit Schwefel und Metallen. Nur an wenigen Fundorten lohnt sich die Gewinnung.

Ausgangsmaterial für die Herstellung der Arsenikalien (Arsen, Arsentrioxyd, rotes und gelbes Schwefelarsen, Arsensäure), denen sich das Schweinfurtergrün anschließt, sind folgende Mineralien:

Gediegenes Arsen (Scherben- oder Näpfchenkobalt, Fliegenstein), rhombisch krystallisierend, meist feinkörnig bis dicht, in kugeliger oder traubiger Gestalt auftretend, kommt besonders im krystallinischen Schiefer und Übergangsgebirge vor, meist vergesellschaftet mit Silber-, Blei-, Nickel- und Kobalterzen, gewöhnlich verunreinigt durch kleine Mengen Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon, mitunter auch Gold.

Die Hauptfundstätten befinden sich am Harz, St. Andreasberg, ferner im Erzgebirge, Annaberg, Schneeberg, Marienberg, Freiberg, bei Joachimstal in Böhmen, außerdem in größeren oder geringeren abbauwürdigen Mengen in Ungarn (Kapnik und Orawitz), in Norwegen (Kongsberg), in Frankreich (Allemont und St. Marie aux Mines), in Italien (Darden), in England (Cornwall), in Sibirien (Zmeoff), in Chile (Charnacillo), in Mexiko (Hidalgo und San Augustin), und endlich in Neu-Seeland (Kapanga-Mine).

Arsenkies auch Arsenopyrit, Mißpickel, Giftkies ( $FeS_2 + FeAs_2$ ) besteht aus Schwefeleisen und Schwefelarsen und enthält 46 T. Arsen, 34,4 T. Eisen und 19,6 T. Schwefel. Das Eisen ist häufig teilweise durch Kobalt (6–9%) ersetzt, auch enthält der Kies bisweilen Silber und Gold in lohnenden Mengen. Krystallform rhombisch, kommt auch derb, in körnigen und stengeligen Aggregaten vor. Findet sich besonders häufig als Begleiter von Silber-, Kobalt-, Nickel-, Zinn-, Blei- und Kupfererzen. Außer an den für gediegenes Arsen angegebenen Fundorten zu Reichenstein in Schlesien, zu Mitterberg im Salzburgischen, zu Schlagming in Steiermark, zu Sala in Schweden, in Floyd und Montgomerie (Amerika), in Aude-departement in Frankreich u. s. w.

Arsenikalkies, Arseneisen oder Lölingit, auch weicher Giftkies genannt, als  $FeAs$  mit 66,80 Arsen und 33,20 Eisen und als  $FeAs_2$  mit 72,84 Arsen und 27,16 Eisen. Krystallisiert ebenfalls rhombisch. Meist derb und eingesprengt, findet er sich unter ähnlichen Verhältnissen wie Arsenkies, aber seltener, besonders zu Lölling in Kärnten und zu Reichenstein in Schlesien. Das Reichensteiner Erz enthält 0,0022–0,0024% Gold. Die krystallisierte, bzw. krystallinische Varietät heißt Leukopyrit.

#### Technische Bestimmungsmethoden.

1. Arsenproben auf trockenen Wegen: Um zu ermitteln, wieviel Arsen aus einem Arsen-erz zu gewinnen ist, erhitzt man 20 bis 50 g Arsen- oder Arsenikalkies, je nachdem Schwefel vorhanden ist oder nicht, mit oder ohne einen Zuschlag von Pottasche in einer Tonretorte 1 bis 1½ Stunde lang allmählig bis zur Rotglut und läßt das sublimierte Arsen sich auf einem in die Retortenhalsmündung gesteckten, spiralförmig zusammengewickelten Eisenbleche absetzen. Das im Halse nicht kondensierte wird in einer als Vorlage dienenden Kupfertüte verdichtet, in welche der bis auf eine kleine Öffnung verschlossene Retortenhals einmündet. Das metallisch glänzende krystallinische Arsen wird gewogen. Man kann als Sublimationsapparat auch einen Tiegel anwenden, auf welchen ein anderer Tiegel als Vorlage gedeckt ist.

2. Arsenprobe auf nassem Wege: a) Gewichtsanalytisch. Indirekte Bestimmung nach der Methode von REICH und RICHTER aus dem arsensauren Silber.

Bei Arsenalkalien läßt sich diese Bestimmung verhältnismäßig einfach ausführen, wird aber bei den Erzen um so komplizierter, je mehr Schwermetall neben dem Arsen in ihnen vorhanden ist.

Das Probegut wird mit Soda und Salpeter im Porzellantiegel geschmolzen, nachdem ein Aufschließen mit konz. chlorfreier Salpetersäure und Abdampfen zur Trockene vorhergegangen ist. Aus der Schmelze wird das gebildete arsensaure Alkali mit heißem Wasser ausgelaugt und abfiltriert. Das



Ofen, der zwischen zwei Pfeilern eingespannt ist, die einen Blechmantel nebst drahtgeflochtenem Eisen zum Abzuge der Metalldämpfe etc. tragen. Die Röhren, Arsenikkrüge genannt, sind aus feuerfestem Ton hergestellt und werden in zwei Reihen, an jeder Längsseite des Rostes eine Reihe, aufgestellt. An dem anderen Ende der Krüge werden Vorlagen angebracht. Die Verbindungsstellen zwischen Krug und Vorlage werden mit Ton gut verschlossen.

Die Ofen für Gewinnung des metallischen Arsens sind im allgemeinen 3,5 m lang, 2,5 m hoch und 2,35 m breit; rechtwinklig zur Lage der Arsenikkrüge ist eine Rostfeuerung angelegt, die den Herd fast in seiner ganzen Länge durchschneidet und gewöhnlich eine Rostfläche von etwas über einen halben Quadratmeter hat.

Vermittels kleiner Beschickungskeilen wird das gut getrocknete Erz, das sich in einem Kasten vor dem Ofen befindet, in die Krüge gefüllt. Nach vollendeter Füllung wird zum Erwärmen der Krüge zunächst ein gelindes Feuer unterhalten.

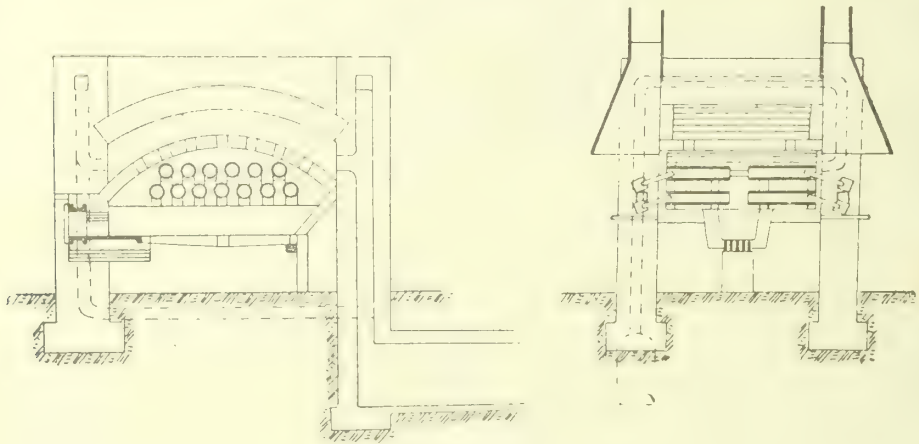


Abb. 186.

Darauf wird ein spiralförmig zusammengerolltes Eisenblech von etwa 300 mm Länge so in den Krug gesteckt, daß es ungefähr 10 cm in den Krug und ebenfalls ca. 10 cm in die angesetzte Vorlage hineinragt; man bezweckt dadurch, die Bildung von krystallischem Arsen zu begünstigen. Die Vorlagen werden erst angesteckt, wenn sich Arsendämpfe zu zeigen beginnen. Das Feuer wird dann verstärkt und durch die Füchse im Ofengewölbe geregelt, indem bald der eine, bald der andere geschlossen oder geöffnet wird, um die Flamme nach diesem oder jenem Punkt zu leiten. Die Dauer des Prozesses beträgt je nach dem Arsengehalt der Beschickung 8–12 Stunden. Der Prozeß ist beendet, wenn durch die geöffneten Vorlagetüren keine Arsendämpfe mehr entweichen. Man versucht, auch an dem Klange beim Beklopfen der zusammengerollten Bleche, Fliegensteinbleche genannt, den Fortgang bzw. das Ende des Prozesses zu erkennen; ein dumpfer Klang zeigt an, daß der Prozeß noch nicht beendet ist, ein heller Klang bekundet sein Ende. Der Ofen wird dem Erkalten überlassen, alsdann entfernt man aus dem aufgerollten Bleche recht vorsichtig die angesetzten Arsenlamellen, die einen besonders lebhaften Glanz besitzen und direkt in den Handel gehen. Diese Lamellen verlieren indessen nach einiger Zeit auf der Oberfläche ihren Glanz; durch Behandlung mit einer kochenden Kaliumbichromatlösung, der eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt wird, soll sich dieser Überzug ohne Schwierigkeit entfernen lassen. Bei gut geleitetem Betriebe setzt sich in den Fliegensteinblechen nur festes Arsen ab, in den Vorlagen

hingegen pulverförmiges Arsen, besonders in den kälteren Teilen derselben, gemengt mit dem leichter sublimierbaren Schwefelarsen; dieses aus den Vorläufen gewonnene Produkt geht entweder zum Prozesse zurück oder wird, was meist der Fall ist, zur Herstellung von Rotglas benutzt. Die Rückstände werden auf arsenige Säure verarbeitet und dann, je nach dem Metallgehalt weiter gepulvert oder, wenn sie unbrauchbar sind, abgesetzt. Der Ausbringen beträgt von dem vorgelaufenen Arsen gewöhnlich etwas über 60% met. Arsen und etwa 10% eines Gemenges von pulverförmigem Arsen und Schwefelarsen, der Kohlenverbrauch meist 1,25% des vorgelaufenen Erzes, manchmal auch darüber.

Die Reinigung des Arsens erfolgt durch nochmalige Sublimation unter Zusatz von Kohlepulver. Hierbei bleiben fixe mitübergerissene Beimengungen zurück, während leichtflüchtiges Arsensulfid weiter übergeht (Schröter, Metallhüttenkunde, Berlin).

Ein neueres Verfahren (D. R. P. 245149) soll eine vorteilhaftere Ausnutzung von Schwefelarsenerzen ermöglichen. Sie werden mit Natriumsulfat, Kohle, Schwefelkies (Pyrit etc.) und event. Soda zusammengeschmolzen. Man erhält neben der Schlacke ein Gemisch von Arsenitoxysulfid und Sulfarsenat, aus dem man das Arsen durch Reduktion mit Eisen und Kohle abscheidet.

Von älteren Vorschlägen, die zur Herstellung von Arsen aus den Erzen gemacht wurden, aber keine technische Verwendung finden, sei das Verfahren von BACHMANN (D. R. P. 80225) erwähnt. Es besteht darin, daß man die Erze mit Ferrochlorid in geschlossenen Behältern erhitzt. Es entsteht neben Eisensulfid noch Eisenoxyd Arsenchlorid, das überdestilliert und in einer Lösung von Ferrochlorid aufgefangen wird. Das Arsen wird aus der Flüssigkeit durch metallisches Eisen ausgefällt.

SCHMIDT und HÄUSEL (D. R. P. 67973; Z. angew. Ch. 6, 291 [1893]) lösen natürliche oder künstlich hergestellte Arsensulfide in Alkalisulfiden auf und elektrolysieren die entstandenen Sulfosalze ohne Diaphragma. Das Arsen scheidet sich an der Kathode aus.

Das metallische Arsen findet nur geringe technische Verwendung. Es wird zu 0,4–0,8% dem Blei zur Herstellung von Schrotmetall zugesetzt. Bei gewissen Kupferzinnlegierungen (Spiegelmetall) werden bis 2% zugefügt, wodurch der Glanz und die Politurfähigkeit erhöht wird.

Produktion und Statistik s. Anorganische Arsenverbindungen (S. 579).

### **Anorganische Arsenverbindungen.**

Von ihnen werden hier Arsenchlorid, die wichtigen Arsenoxyde und Abkömmlinge nebst Schweinfurtergrün sowie die Arsensulfide abgehandelt. Über die in neuerer Zeit wichtig gewordenen organischen Arsenverbindungen s. S. 580.

**1. Arsentrichlorid**,  $\text{AsCl}_3$ , wurde schon von GLAUBER 1648 beschrieben. Man kann es durch Verbrennung von Arsen im Chlorstrom oder durch Destillation von Arsentrichlorid mit Kochsalz und Schwefelsäure erhalten. Farbloses Öl, das an der Luft raucht und bei  $-18^\circ$  erstarrt.  $Kp_{760}$   $130,2^\circ$ ;  $D_{20}$  2,1668. Wasser zerlegt es in Salzsäure und arsenige Säure. Die Reaktion ist umkehrbar. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlensulf, Benzol und vielen Benzolderivaten, flüchtigen und festen Ölen. Diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um Gase und Flüssigkeiten zu entarsenieren (D. R. P. 179513, 179514, 184325, 194864, 195437, 195578).

## 2. Arsenoxyde.

a) **Arsentrioxyd** (arsenige Säure, Arsenik, weißer Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl, Arsenglas, Altenzucker)  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Für diese Verbindung hat sich der Name arsenige Säure eingebürgert.

Die Darstellung geschieht durch eine oxydierende Röstung der Arsenikalien, n. zw. werden sowohl die eigentlichen Arsenerze, wie auch die arsenhaltigen Gold-, Silber-, Nickel-, Kobalt-, Blei-, Kupfer- und Zinnerze verarbeitet. Das Arsen der Erze wird hierdurch in arsenige Säure übergeführt, welche sich in langen Flugstaubkanälen und Kammern zu einem grauweißen Pulver, dem grauen Giftmehl, verdichtet. Es ist stets verunreinigt, besonders in den dem Ofen zunächst liegenden Teilen, und muß deshalb sublimiert werden, wobei man die arsenige Säure als weißes Pulver oder auch in Form von Krystallen erhält. Letztere werden durch Mahlen in die für den Handel übliche Pulverform gebracht. Dagegen ist das Arsenikmehl, welches aus den letzten Kammern gewonnen wird, sehr rein und kann ohne weiteres in den Handel kommen.

Durch eine zweite Sublimation bei höherer Temperatur erhält man die arsenige Säure als eine schwach gelbliche, glasige Masse mit muschligem Bruch (weißes Arsenglas, auch Weißglas); es sind deshalb bei der Gewinnung der arsenigen Säure drei Phasen zu unterscheiden:

1. Gewinnung der rohen arsenigen Säure,
2. Reinigung der rohen arsenigen Säure,
3. Herstellung des weißen Arsenglases.

1. Gewinnung der rohen arsenigen Säure. Je nach der Art der zu verarbeitenden Erze sind die chemischen Vorgänge bei der oxydierenden Röstung und die entstehenden Nebenprodukte verschieden. Arsenikalkies entwickelt bei Dunkelrotglut zunächst Arsendämpfe; wird die Temperatur gesteigert, so entsteht arsenige Säure, während das Eisen teils als Eisenoxyd, teils als arsensaures Eisenoxyd zurückbleibt. Beim Rösten des Arsenikkieses entwickeln sich bis zur Rotglut Schwefelarsendämpfe. Wird die Temperatur bis zur hellen Rotglut gesteigert, so entstehen schweflige Säure und arsenige Säure, bis schließlich ein durch Rösten nicht mehr zersetzbarer Rest zurückbleibt, der aus einem Gemenge von Eisenoxyd, schwefelsaurem und arsensaurem Eisenoxyd besteht.

Durch Rösten des Scherbenkobalts (gediegenen Arsens) erhält man arsenige Säure; sie wird auch aus den Rückständen von der Fuchsinfabrikation gewonnen (s. S. 573).

Ein großer Teil der amerikanischen Arsenikproduktion entstammt den arsenhaltigen Golderzen der Delorominen in Ontario. Den Erzen wird das Gold durch Amalgamierung oder das Bromcyanverfahren entzogen. Die Rückstände werden getrocknet und in zylindrischen Drehöfen geröstet (*Z. angew. Ch.* **16**, 708 [1903]).

In Deutschland erfolgt die Röstung in Muffelöfen oder in Flammöfen. In den ersteren wird die arsenige Säure nicht verunreinigt, dagegen beanspruchen sie bedeutend mehr Heizmaterial als die Flammöfen. Bei diesen tritt sehr leicht durch Kohlenteilchen und Ruß eine Reduktion der gebildeten arsenigen Säure zu metallischem Arsen ein, wodurch das Produkt grau gefärbt wird. Trotzdem sind die Flammöfen, als sog. Fortschaufelungsöfen ausgebildet, am meisten in Anwendung, 1. weil sie in bezug auf Brennmaterialverbrauch viel ökonomischer arbeiten als Muffelöfen, und 2., weil man die Regulierung der Temperatur in den Flammöfen besser in der Hand hat, was für die Leitung eines guten Röstprozesses von großer Wichtigkeit ist. Man kann der Unannehmlichkeit, welche die Flammöfen durch die



arsenige Säure in genügend große, entsprechend angelegte Kühlkammern, in denen sie schmelzen soll. Die in den Öfen oder Schmelzkesseln zurückbleibenden Reste werden wiederum auf arsenige Säure verarbeitet. Die sich meist in Krystallen niederlassende reine arsenige Säure wird gemahlen und kommt, in Fässer verpackt, in den Handel. Die Ausbeute beträgt ca. 85 %. Das Produkt ist nahezu chemisch rein.

Schließlich kann die Reinigung des rohen Arsens auch in den unten beschriebenen „Weißöfen“ erfolgen. Man muß bei dieser Operation („Gröbmachen“) die Temperatur so niedrig halten, daß keine Sinterung des rohen Giftmehls im Kessel eintritt. Bei Anwendung der richtigen Temperatur erhält man ein lockeres zartes Sublimat. Die Sublimation ist beendet, wenn ein in den oberen Teil des Apparates eingeführter blanker Eisendraht sich nicht mehr weiß beschlägt.

3. Herstellung des weißen Arsenglases. Diese erfolgt durch einen Verdampfungsprozeß in geschlossenen Gefäßen, der so geleitet wird, daß die dampfförmige arsenige Säure an den auf ca. 400° erhitzten Wandungen sich ansetzen und schließlich zu einem weißen Glase schmelzen kann. Je größer die Spannung der Dämpfe ist, desto mehr und desto besseres Glas wird gewonnen. Der Raffinierofen, „Weißofen“, hat folgende Konstruktion (Abb. 187). Ein gußeiserner Kessel, gewöhnlich 0,75 m tief und 0,55–0,6 m breit mit besonderem auswechselbaren Bodenstück, dient zur Aufnahme der arsenigen Säure. Er trägt 4 mit Handhaben versehene Eisenzylinder – Trommeln genannt – von etwa 0,4 m Höhe. Als Schlußaufsatz dient ein Bleihut mit einem Eisenrohr, das in einen Kondensationsraum führt. Die Kessel müssen aus möglichst graphitfreiem Roheisen hergestellt sein. Andernfalls erhält man, weil Graphit die arsenige Säure reduziert, ein mehr oder weniger graugefärbtes minderwertiges Glas.

Jeder Kessel wird mit etwa 130–150 kg Giftmehl beschickt. Der Raffinierprozeß dauert 8 bis 10 Stunden. Die Trommelwände werden so heiß gehalten, daß der Arsenik, der sich an ihnen festgesetzt hat, zu einem Glase zusammenschmilzt. Ist die Temperatur zu hoch, so geht viel Material in die Flugstaubkammern über, ist sie zu niedrig, so setzt sich an dem Glase Arsenikstaub fest und macht es unansehnlich. Der Hüttenmann erkennt die richtige Temperatur daran, daß einige Wassertropfen an der zweiten Trommel unter Zischen schnell, an der dritten allmählich verdampfen. Der Ofen braucht 14–16 Stunden zum Erkalten. Das Weißglas bildet an den Trommelwänden eine 3–5 cm dicke Schicht. Ausbeute beträgt etwa 90 % Glas, ferner 4 % Mehl, der Rückstand ist etwa 6 %.

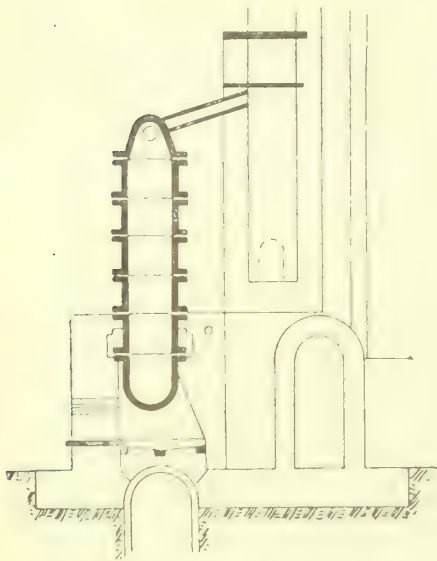


Abb. 187.

Die in England gebräuchliche Apparatur ist wesentlich einfacher (Ch. I. 19, 54 [1896]).

Überall sind die Kondensationsvorrichtungen infolge sanitätspolizeilicher Vorschriften so vollkommen angelegt, daß arsenige Säure nur in minimaler Menge ins Freie gelangen und somit weder die benachbarte Vegetation noch animalische Organismen schädigen kann.

Die Sublimation wird umgangen, wenn man das Giftmehl in einer auf ca. 150° erwärmten eisernen Form einem starken Druck – etwa 2500 Atm. – aussetzt, am besten

mittels einer gewöhnlichen Steinkohlenbrikettpresse. Es geht dann in die glasige Form über. Man erhält Stücke von bestimmter Größe, was für die Glasfabrikation von Wert ist, kann die Preßstücke mit Realgar oder Operment färben und verringert die Vergiftungsgefahr (D. R. P. 159541).

Die oben beschriebenen Verfahren sind in der Praxis die allgemein üblichen. Neueren Datums ist die Gewinnung von arseniger Säure aus den Elektrolytlaugen der Kupferraffination. In den Mutterlaugen vor der Kupfersulfatkristallisation findet sich das ganze an Arsenkupfer enthaltene und aus den kupferernen stammende Arsen in Form von arseniger Säure. In Chicago Kupferraffinerien wird die Mutterlauge eingedampft. Der Rest des Kupfersulfats kristallisiert mit dem Arsenik zusammen aus. Die Trennung erfolgt durch Behandlung mit Wasser.

Zu erwähnen ist schließlich noch die Verarbeitung der bei der Fuchsinfabrikation<sup>1</sup> verbleibenden arsenhaltigen Rückstände und Laugen, zumal da letztere natürlich nicht in die Flüsse gelassen werden dürfen.

Eigenschaften. Arsentrioxyd existiert in einer amorphen und zwei kristallinischen Modifikationen. Ergere bildet das bekannte Glas mit muschelartigem Bruch ( $D$  3,71). Es ist die unbeständigste Form. Es löst sich reichlicher in Wasser als die kristallinischen Formen, die in regulären Oktaedern resp. monoklinen Kristallen auftreten. Das amorphe Produkt geht bei Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit unter Wärmeentwicklung in das oktaedrisch kristallisierte über, Letzteres mit  $D_{1000}$  3,661. Bei  $218^{\circ}$  sublimiert es, ohne zu schmelzen. Beim Auskristallisieren, besonders aus salzsaurer Lösung, zeigt es deutliche Luminescenz. Die schwache Lösung schmeckt süßlich, unangenehm metallisch. Mit Kohle erhitzt, gibt Arsentrioxyd metallisches Arsen, mit mäßigendem Wasserstoff Arsenwasserstoff, mit konz. Salzsäure Arsentrichlorid, mit Salpetersäure oxydiert Arsensäure, mit Schwefelwasserstoff Arsentrisulfid. Jodlösung entfärbt es unter Bildung von Arsensäure. Die Salze, Arsenite, sind mit Ausnahme des sauren Kaliumsalzes amorph. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Mit Schwermetallsalzen geben sie Niederschläge wechselnder Zusammensetzung.

Arsenige Säure ist die bei weitem giftigste Arsenverbindung, zumal sie sich weder durch Farbe und Geruch, noch durch auffallenden Geschmack zu erkennen gibt. 0,1 g erzeugt eine sehr schmerzvolle Vergiftung, die in wenigen Stunden, oft auch erst in einigen Tagen oder Wochen zum Tode führt. Außerdem ruft Arsenik Geschwüre hervor. Die Fabrikation erfordert deshalb viele Vorsichtsmaßnahmen, um die Arbeiter vor Schaden zu bewahren. Insbesondere ist gute

\* The Aikasaaru-mattdel sar-Hreutlung von Tullio Aghil was in Iandahnd von 1894 hat nur in der Kasse, Mattdel mit 1894 hat nur in der Kasse.

Ventilation der Hüttenräume wichtig. Leute, die die Giffänge ausräumen, müssen sich Mund und Nase verbinden und doppelte, an Armen und Beinen dicht zugebundene Kleidung anlegen. Bei Vergiftungen muß sich der Arzt darauf beschränken, den noch nicht von den Organen gebundenen Anteil des Arsens unbedenklich zu machen, indem er ihn durch Brechmittel aus dem Magen entfernt oder ihn durch Eingabe chemischer Mittel — frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, schwach gelamte Magnesia, laues Eiweißwasser oder Milch, Seifen-, Zucker-, Kalkwasser etc. — bindet.

Arsentrioxyd und seine Derivate haben eine recht beträchtliche Anwendung gefunden und sind die technisch wichtigsten Arsenikalien. Geringfügig ist die Verwendung in der Maßanalyse, etwas größer der medizinische Konsum. In sehr geringen Dosen genossen, wirkt Arsenik auf die Gesundheit von Menschen und Tieren günstig ein. Er wird gegen Chlorose, Epilepsie, Hautausschläge, bösartige Geschwülste, zum Ätzen der Zahnnerven, zum Teil direkt, zum Teil in alkalischer Lösung (FÖWTLERSche Lösung) gebraucht. Arsenfeste Bakterien dienen als Heilmittel (D. R. P. 121200).

Große Mengen werden ihrer antiseptischen und antiparasitären Wirkung wegen verwendet, so zum Präparieren von Fellen, Häuten, Vogelbälgen, zur Vertilgung von Mäusen, Ratten, Insekten (Fliegenpapier). Die Lösung des Natriumsalzes dient namentlich in Südafrika und Südamerika zur Bekämpfung der Heuschreckenplage, der Krätzekrankheiten der Haustiere, der „sheep ticks“ und in Frankreich so viel zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen, daß CAZENEUVE 1908 den Handelsminister energisch auf die Schädlichkeit und Ungesetzlichkeit dieser Verwendungsart aufmerksam machen mußte. In tropischen und subtropischen Gegenden wird das Unkraut zwischen den Eisenbahnschienen mit Arseniklösungen vertilgt. In der Glasfabrikation dient Arsentrioxyd als Läuterungsmittel.

Ein sehr beträchtlicher Teil des Arsens wird weiter verarbeitet auf Arsensäure, SCHEFFLS Grün, Schweinfurtergrün, organische Heilmittel und wissenschaftliche Präparate.

Die Verbindungen der arsenigen Säuren mit Kupfer sind eigentlich bei den Kupferverbindungen zu besprechen; da aber der Hauptvertreter, das Schweinfurtergrün, in Betrieben, die sich mit der Herstellung von Arsenikalien befassen, hie und da gewonnen wird und bei seiner Herstellung ähnliche Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen sind, wie bei den eigentlichen Arsenikalien, so sollen diese Produkte hier abgehandelt werden.

Schweinfurtergrün (Mitis-, Zwickauer-, Brixener-, Eislebener-, Leobschützer-, Würzburger-, Wiener-, Baseler- etc. Grün), ist eine Verbindung von neutralem Kupferacetat mit arsenigsaurem Kupfer nach der Formel  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 : 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ . Es wurde 1814 zuerst in der SATTLERSchen Farbenfabrik in Schweinfurt fabrikmäßig aus basischem Grünspan und Arsenik dargestellt. Im Handel wird es gewöhnlich mit Schwerspat, Leichtspat, Chromgelb, Bleisulfat gemischt, um den hohen Herstellungspreis zu ermäßigen und seiner Nuance eine gewisse Abtönung zu geben. Daher stammen die verschiedenen Benennungen Kaisergrün, Neugrün, Mineralgrün, Deckgrün etc. etc., die heute übrigens nur noch selten angetroffen werden.

Um ein schönes Schweinfurtergrün zu erzielen, muß man dem Grün genügende Zeit zur ungestörten Krystallisation geben, da hiervon in erster Linie die Schönheit der Nuance abhängt; bei Unachtsamkeit kann es vorkommen, daß überhaupt keine Krystallisation eintritt und man an Stelle des prächtigen Grüns eine unscheinbare, weißlichgrün-gefärbte Substanz erhält. Die Ursache dieses Mißerfolges kann verschiedener Art sein, entweder unzureichende Wassermengen oder allzu häufiges oder unzeitiges Umrühren, andererseits kann auch die Fällung zu heiß vorgenommen worden sein. Aber auch das verwendete Wasser spielt eine wichtige Rolle, ebenso wie die Beschaffenheit der Rohmaterialien.

Als Rohmaterial kommen für die Fabrikation ausschließlich Kupfervitriol, arsenige Säure, Soda und Eisen in Betracht, während die weitere Verarbeitung, die gehört der Verwertung von Eisen, dem Grünspan und Arsenik beschränkt, nur sehr geringe Anteile Kalkstein gewonnen sind.

Für die Herstellung werden in Arsen mit einem Gehalte von 90% (Eisen) 10 kg reine Soda in ca. 50 l Wasser von 10–15° gelöst, 10 kg basisches Arsenik hinzugeben und durch Rühren mit Eintauchen von Dampf in Lösung bringen. Es entstehen 90–95 kg Grünspan in 50 l heilem Wasser. Nachdem sich die letzte Ausbeute durch Erhitzen erreicht hat, wird das Material nach 10–15 Minuten in einem kleinen Gefäß mit einem anderen Material (Kupfer) versetzt, die Mischung wird auf 90° erhitzt, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt. Diese Mischung unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure vor sich geht, die durch vorzeitiges Mischen verhindert wird. Wenn die Mischung eine grüne Farbe annimmt, wird sie in ein Gefäß mit 10–20 Minuten Ruhe gegeben, um dann die Zugschmelze des Kupfers zu entfernen. Die Temperatur der Flüssigkeit wird auf 10–15° gesenkt. Um die Mischung zu vermeiden, muß die verwendete Essigsäure vorher stark verdünnt werden. Man versetzt daher 90% der Mischung mit 10% der verdünnten Essigsäure (10–15°) und rührt sie in heilem Wasser zu, bis die Mischung eine Temperatur von 20–22° angenommen hat.

In die Flüssigkeit wird ein wenig Eisenpulver gegeben, um die Farbe der Mischung zu verbessern. Die Flüssigkeit wird dann in einem Gefäß mit 10–15 Minuten Ruhe gegeben, um dann die Zugschmelze des Kupfers zu entfernen. Die Temperatur der Flüssigkeit wird auf 10–15° gesenkt. Um die Mischung zu vermeiden, muß die verwendete Essigsäure vorher stark verdünnt werden. Man versetzt daher 90% der Mischung mit 10% der verdünnten Essigsäure (10–15°) und rührt sie in heilem Wasser zu, bis die Mischung eine Temperatur von 20–22° angenommen hat.

Schweifurtergrün wird als Öl- und Wasserfarbe verwendet und ist in reiner Luft, welche keine Feuchtigkeit enthält, sehr beständig. Man kann es durch Eiweiß auch auf Geweben fixieren. Wegen seiner Giftigkeit ist seine Anwendung sehr beschränkt, namentlich darf es nicht benutzt werden, wo es direkt mit der Haut in Berührung kommt oder staubförmig eingeatmet werden kann. Es dient jetzt ausschließlich zur Verfertigung von Pulvern. In Deutschland wird es in einem Jahre nicht weniger als 2500 t jährlich verbraucht (E. MOLZ, *Z. angew. Ch.* 26, 537 [1913]). Der Farbkörper stellt ein smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim längeren Kochen mit Wasser bräunt es sich unter Abgabe von Essigsäure. Es löst sich in starken Mineralsäuren, in Ammoniak und überschüssiger Kalilauge mit blauer Farbe. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich beim Erwärmen rotes Kupferoxydul aus, ebenso wie beim Erhitzen in geschlossenen Gefäßen. Von letzterem kann es dadurch unterschieden werden, daß es beim Erhitzen im Glasrohr ohne Zusatz eines Acetats das widerlich riechende Kakodyl entwickelt.

Aus den bei dem Schweifurtergrün abfallenden Mutterlaugen, die arsenige Säure, Essigsäure und gelöstes Schweifurtergrün enthalten, wird durch Neutralisation mit Soda das sog. Sodagrün gewonnen. Nimmt man Kalkmilch zur Neutralisation, so entstehen die sog. Kalkarsengrüne, die eine bläulichere Nuance besitzen als das Schweifurtergrün. In die gleiche Klasse gehört ferner das jetzt nur noch wenig gebräuchliche kalkhaltige Braunschweiggrün und das Neuwiedergrün, das ein Gemisch von Schweifurtergrün mit Schwerspat, Gips oder Blancheite darstellt und entweder durch Mischen des Schweifurtergrüns mit diesen Materialien oder auf anderem Wege gewonnen werden kann. Schließlich sei noch das Schmelzgrün (Mineralgrün, Schwedisch-Grün) erwähnt, das allerdings fast aus dem Handel verschwunden ist. Es ist mehr oder weniger reines arsenisches Kupfer  $CuHAsO_4$  und wird hergestellt durch Lösen von arseniger Säure in Soda oder Potasche und Ausfällen der Arsenlösung mittels heißer Kupfersulfatlösung. Die Nuance fällt umso gelber aus, je größer die bei der Herstellung verwendete Menge arseniger Säure ist; der reine Farbkörper entspricht daher Formel während die bläulicheren Nuancen größere Mengen von basischem Kupfercarbonat enthalten.

b) **Arsensäure**  $H_3AsO_4$  kommt in Form von Salzen vielfach natürlich vor, wird aber ausschließlich durch Oxidation von Arseniger Säure hergestellt. Früher bediente man sich hierzu des Chlors oder des elektrischen Stromes, jetzt nur noch der Salpetersäure (P. SCHOOP, *D.* 259, 327 [1886]). Theoretisch könnte man die mit einer bestimmten Menge Säure betragende Quanten Arsenik umwandeln, da die bei dem Prozeß entstehenden Stickstoffoxyde durch den Luftsauerstoff und Wasser zu Salpetersäure regeneriert werden könnten. In praxi hat man aber durch die Bildung niedrigerer Stickstoffoxyde unvermeidliche Verluste.

Die Anlage besteht aus Entwicklern, Absorptionsgefäßen, Neutralisier- und Eindampfpfannen. Der Entwickler besteht aus 3 Vorlagen in geeigneter Weise verbunden. Von der letzten führt ein Rohr zu den Kondensationstöpfen, aus denen die Gase in den Kamin treten. Der Entwickler ist ein ca. 100 l fassendes Tongefäß mit 3 Öffnungen, die mit Wasserverschluß versehen sind. Die mittlere Öffnung dient zum Eintragen des Arsens, die zweite zum Einfüllen der Säure, die dritte zum Ableiten der Gase. Der Topf steht in einem Bottich mit Wasser, dessen Temperatur beliebig reguliert werden kann. Die Dämpfe jedes Entwicklers müssen erst zwei bis drei Vorlagen passieren, bevor sie in die eigentlichen Kondensationstöpfe gelangen. Übersäuende Flüssigkeit kann deshalb die letzteren nicht erreichen. Das Material der Tongefäße muß von sehr guter Beschaffenheit sein, da sie leicht springen. Die Zahl der Kondensationstöpfe beträgt mindestens 60. Sie enthalten ein Gaszu- und ableitungsrohr, eine Öffnung zum Nachfüllen von Wasser resp. Salpetersäure und eine zum Ablassen der Säure. Letzteres geschieht, sobald sie die  $D$  1,32–1,35 hat. Das Gefäß wird darauf mit dünner Säure beschickt.

In je einen Entwickler kommen 180 kg Salpetersäure (1,35–1,4) und 150 kg gepulverter Arsenik. Die Hauptreaktion findet bei 65° statt; ihre größte Heftigkeit erreicht sie bei 70°. Zuerst wird wenig Arsenik eingetragen, dann auf 70° erwärmt und das Material allmählich nachgegeben. Die Verarbeitung erfordert etwa 60 Stunden. Zuletzt erhitzt man etwas stärker, läßt schließlich etwas erkalten und hebert die Masse in die Neutralisationspfannen. Je nachdem das Reaktionsprodukt einen Überschuß von Salpetersäure oder Arsenik enthält, wird es mit dem fehlenden Körper versetzt und bis zur völligen Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. Man konzentriert dann auf 75° B $\epsilon$  und zieht den Syrup auf Fässer ab, kann aber auch zur Trockne eindampfen.

Sorgfältige Überwachung der Entwickler ist nötig, um ein Übersteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Durch die lose aufliegenden Deckel strömt so viel Luft nach, als zur Oxydation der salpetrigen Säure erforderlich ist. Man gewinnt ca. 75% Salpetersäure zurück. Die entweichenden Stickstoffoxyde können in konz. Schwefelsäure aufgefangen werden (*Ch. I.* 1896, 54). In England verwendet man große geteerte Sandsteintröge zur Oxydation des Arsens. Man hat den Vorschlag gemacht, die Salpetersäure durch ein Gemisch von Salpeter und Arsensäure zu ersetzen, das in heißer Lösung den Arsenik oxydiert (MEBUS, *D. R. P.* 31149). Das Verfahren ist aber ohne Bedeutung.

Röstet man Erze oder Speisen bei Gegenwart von calcinierter Soda, so gewinnt man arsensaures Natrium, das durch Wasser ausgelaugt wird (*D. R. P.* 214814). Durch Eindampfen der Flüssigkeit in eisernen Pfannen erhält man direkt marktfähige Ware. Das Verfahren ist brauchbar, eignet sich aber nur für ein Gut, das mindestens 30% Arsen enthält. Minderwertiges Material muß erst einem vorbereitenden Schmelzprozeß unterworfen werden. Man könnte Natriumarseniat wohl auch durch Schmelzen von Arsenik mit Natronsalpeter gewinnen, wird es aber meist vorziehen, es aus fertiger Arsensäure durch Neutralisation zu erhalten.

Kaliumarseniat wird durch Calcinieren eines Gemenges gleicher Teile Arsenik und Kalisalpeter in gußeisernen Zylindern, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Eindampfen etc. dargestellt. Es bildet weiße Krystallkrusten der Formel  $KH_2AsO_4$  (C. L. WINKLER; cf. A. W. HOFMANN'S Ber. über d. Entwicklung d. chem. Ind. etc., S. 969, Braunschweig 1877).

Eigenschaften: Arsensäure kann in rhombischen, zerfließlichen Krystallen der Formel  $2H_3AsO_4 + H_2O$  erhalten werden. Sie ist eine starke Säure, die Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung löst. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 140–180° geht sie in Pyroarsensäure  $H_4As_2O_7$  über. Aus dieser entsteht bei 200° Metarsensäure  $HAsO_3$  und schließlich bei Rotglut Arsenpentoxyd  $As_2O_5$  ( $D$  4,086 bei mittlerer Temperatur). Die Reduktion liefert Arsentrioxyd, unter Umständen auch Arsen und Arsenwasserstoff; Phosphorpentachlorid gibt Arsentrichlorid, Schwefelwasserstoff Arsenpenta- oder trisulfid. Die Verbindung liefert 3 Reihen von Salzen, die mit den korrespondierenden Phosphaten isomorph sind. Charakteristisch ist das rotbraune Silberarseniat und das schwerlösliche Magnesium-Ammonarseniat, das zur quantitativen Bestimmung der Säure dient.

Arsensäure ist ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, das früher in großen Mengen zur Gewinnung von Fuchsin (s. d.) angewendet wurde. Recht gute Dienste leistet die Säure auch bei der Herstellung von Chinolinderivaten (C. A. KNÜPPEL, *B.* 29, 704 [1897]; *D. R. P.* 87334), ferner von 2-Aminoanthrachinon (BASF; *D. R. P.* 256515). Endlich wird Arsensäure zur Herstellung von organischen Arsenverbindungen (s. d.) benutzt und als solche sowie in Form ihrer Salze in der Heilkunde gebraucht.

Natriumarseniat wird in der Landwirtschaft, speziell im amerikanischen Obstbau und französischen Weinbau direkt in großen Mengen zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen gebraucht oder von den Bauern durch Zusatz von Bleizucker in eine Aufchlemmung von Bleiarseniat verwandelt, die dieselbe Verwendung — u. zw. in größtem Umlange — findet (F. Moitz, *Z. angew. Ch.* 26, 557 [1913]). Bleiarseniatpaste ist auch ein Handelsartikel. Darst. s. A. P. 1014742.

Über arsenhaltige Glühkörper s. D. R. P. 107046.

### 3. Arsensulfide.

a) Arsenpentasulfid,  $As_2S_5$ , hat keine technische Bedeutung.

b) Realgas, rotes Arsenglas, Rotglas (Rauschling, Sandarach, Arsenrubin, Arsenblende, Arsenbläulid)  $As_2S_3$ , kommt in rubinroten Kristallen oder als amorphe morgen- bis hyazinthrote Masse vor. Hüttenmännisch wird es durch Vereinigung seiner Bestandteile in passenden Mengenverhältnissen gewonnen. Reinheit und Schönheit der Farbe, nicht chemische Zusammensetzung bestimmen seinen Handelswert. Die Färbekation erfolgt in 2 gesonderten Prozessen. Zuerst wird ein Rohglas hergestellt, das wechselnde Zusammensetzung hat. Dieses wird dann einer Raffinierung („Läuterung“) unterworfen, um ihm den gewünschten Farbenton zu geben.

Darstellung des Rotglases. Sie erfolgt entweder durch Erhitzen und Sublimieren eines Gemenges von Arsenkalkies und Schwefel oder eines Gemisches von Arsen- und Schwefelkies, seltener durch Zusammenschmelzen und Sublimieren von metallischem Arsen und gediegenem Schwefel.

Das Erhitzen erfolgt in Tonröhren mit Vorlagen, in denen sich das sublimierte Schwefelarzen nimmt. Die Arsenkiese resp. Arsenkalkiese werden mit dem Schwefelkies resp. Schwefel in solchen Mengenverhältnissen gattiert, daß Schwefel im Überschuß vorhanden ist. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß auch bei gutem Betriebe nicht aller Schwefel des Erzes, sondern nur 4/5 in Reaktion treten, daß man also von dem Schwefelkies einen gewissen Überschuß anwenden muß. Als erprobte Gattierung gilt ein Gemisch gleicher Mengen beider Kiese.

Die zur Darstellung des Rohglases angewendeten Öfen sind Galeerenöfen, welche intermittierend, seltener kontinuierlich betrieben werden. Ein Ofen enthält 12 Retorten, die in 3 Etagen — in der unteren 5, der mittleren 4, der oberen 3 Stück — angebracht sind. Sie sind aus feuerfestem

Topfenerzillit und haben eine Länge von 1,4 m, eine Innendurchmesser von 20 cm. Die unterste Retorte ist so gegen die direkte Einwirkung des Feuerstrahles aus einer feuerbeständigen Ziegelschicht geschützt. Die Retorten sind an einer Längswand des Ofens, u. zw. in drei Abschnitten, der hintere, vordere und mittlere, angebracht. Die Verbindung der hintern zum vordern henden Falz, mittels dessen die Retorten gut abgedichtet werden. Auf der andern, vordern Seite der Retorten befinden sich aus Eisenblech gefertigte kegelförmige Vorlagen, in denen sich das

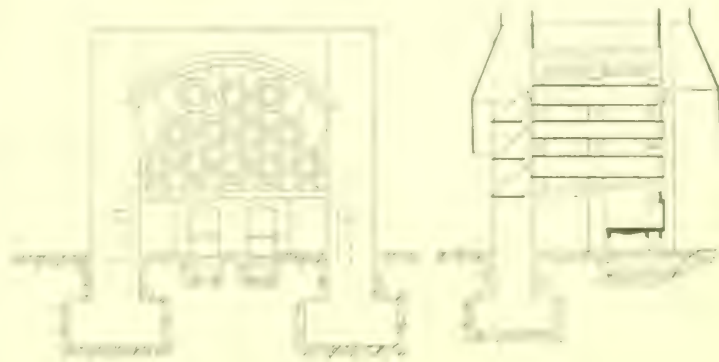


Abb. 188.

Das Vorlagengerüst ist in 12 Stunden beendet. Nach Retort, meist erst nach Ver-  
 arbeitung von 14 Stunden, werden die Vorlagen entleert. Man erhält ca. 27–28% rohes Rotglas, das  
 in einem geeigneten Teil, dem so genannten, werden in pulverige Form ausgebracht wird. Das  
 Pulver wird, in einer neuen Operation weiterverarbeitet.

**Entzünden des Rohglases.** Zur Erzielung des richtigen Farbtones wird das Rohglas unter Zusatz von Schwefel in gußeisernen Pfannen oder Kesseln geschmolzen. Diese haben einen Durchmesser von 12 cm, eine Tiefe von 57 cm und sind am Boden mit einem Abzugsrohr versehen. Für 1 kg Rohglas erhalten einen Beischlag von 18–27 kg Schwefel. Man erhitzt schnell bis zur Rotglut und entleert die an der Oberfläche der Schmelze sich ausscheidenden Verunreinigungen („Lauterschlacken“). Sobald die Schmelze dünn von einem Eisenstab abläuft und beim Erkalten die gewünschte Färbung zeigt, läßt man sie in luftdicht verschließbare konische Eisenformen fließen. Nach dem Erkalten reibt man das Glas in Kugelmühlen fein. Der Prozeß dauert etwa 2 Stunden. Der Verlust beträgt etwa 6% Glas. Das gelauterte Glas enthält gewöhnlich 75% Arsen und 25% Schwefel.

Reiner Realgar ist nicht im Handel. Der Vollständigkeit wegen sei nur erwähnt, daß er monoklin kristallisiert und die  $D$  3,5–3,6 hat. Beim Zerreiben geben die roten Krystalle ein gelbes Pulver. Das Kunstprodukt hat ein viel geringeres spez. Gew. (2,3–3,3). Bei der Verbrennung liefert Realgar arsenige und schwefelige Säure, bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure Arsen- und Schwefelsäure. Mit Salpeter zusammen erhitzt, verbrennt die Substanz unter lebhafter Lichterscheinung.

Der Körper fand früher als Malerfarbe Verwendung, ist aber jetzt durch Bleichromat verdrängt worden. Eine Mischung von Schwefel, Salpeter und Realgar ist das „griechische“ oder „indianische“ Weißfeuer. In der Gerberei, namentlich der Weißgerberei, fand Arsensulfid zum Enthaaren der Schaffelle Verwendung.

c) Auripigment, gelbes Arsenglas (Operment, Rauschgelb, Chinagelb, Königsgelb, Arsentrisulfid)  $As_2S_3$ , kommt zwar als Mineral vor, wird aber für industrielle Zwecke stets künstlich hergestellt. Das gelbe Arsenglas besteht nur zum kleinen Teil aus Arsentrisulfid, zum weitaus größten aus arseniger Säure. Aus dieser wird es durch Zusammensublimieren mit Schwefel gewonnen. Die Vereinigung von Schwefel mit Arsen in den berechneten Mengen würde ein unansehnliches, für den Handel nicht verwertbares Produkt ergeben. Zur Sublimation dienen dieselben Öfen wie für Weißglas. Der Schwefel, gewöhnlich 3–4% der arsenigen Säure, wird auf den Boden des Kessels gebracht, darüber der Arsenik – 120 kg pro Kessel. Man erhitzt so hoch, daß das Sublimat eben in der Trommel schmilzt. Zu hohe Temperatur hat starke Verluste zur Folge. Ein Teil des Arsentrioxyds wird von dem Schwefel zu Arsen reduziert, das während des Prozesses in Schwefelarsen übergeht. Ein kleiner Teil des Schwefels bleibt unverändert. Bei gut geleiteter Operation ist im ersten Aufsatz das Reaktionsprodukt als dichte citronen- bis pomeranzengelbe Masse angesetzt. An den Wänden des nächsten Aufsatzes ist das Sublimat minderwertig, nicht gleichartig, sondern gestreift. Das gleichmäßig gefärbte Produkt wird nach dem Erkalten sorgfältig ausgelesen. Das streifig und pulverig ausgefallene Produkt wird der nächsten Beschickung zugeschlagen. Ausbeute an Glas und Pulver ca. 90%. Der Farbton ist auffallenderweise umso intensiver, je größer der Arsenikgehalt ist. Gute Handelsware enthält 2,7–3,4% Arsentrisulfid.

Aus Arsen, Antimon und event. Tellur enthaltenden Erzen, sog. rebellischen Erzen, kann man durch Erhitzen mit Kohlepulver bei Luftabschluß direkt Auripigment erhalten (*D. R. P.* 124886). Es entweicht bei ca. 650°, während Antimontrisulfid erst bei 900–1000° sublimiert (Trennung s. *D. R. P.* 132138). Die rückständigen Metalle (Gold, Silber, Kupfer, Zinn) werden dann in bekannter Weise gewonnen.

Auf nassem Wege wird Arsentrisulfid technisch nicht dargestellt. Doch hat man in Vorschlag gebracht, die bei der Röstung von Schwefelmetallen entweichenden Gase (schwefelige Säure) in schwefelarsensaure Alkalilösungen einzuleiten, um Schwefelarsen auszufällen (*D. R. P.* 172410). Das Verfahren bietet eine Reihe von Vorteilen, dürfte aber nicht ausgeführt worden sein.

Reines Auripigment bildet eine gelbe, perlmutterglänzende Masse vom spez. Gew. 3,46. In amorpher Form sieht es je nach Feinheit ei- bis pomeranzengelb aus. Es schmilzt leicht zu einer roten Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem roten Körper erstarrt ( $D = 2710$ ). Der Schmelzpunkt beträgt etwa  $700^{\circ}$ . Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte wässrige Lösung vom arsenigsten Säure erhält man Arsentrisulfid in kolloidaler Form (SCHULZ, *J. pr.* [2] 25, 431 [1882], KÜSTER und DEWITZ, *Z. anorg. Ch.* 33, 105 [1902], FRIE und ALEXANDER, *Ber. Z.* 19, 15 [1886]). Von Alkalien und Schwefalkalien wird es leicht aufgenommen.

Gelbes Arsenpigment findet als Malerfarbe in der Färberei zur Erzielung eines dauerhaften glänzenden Gelbs, in der Lack-, Schellack- und Wachsdruckfabrikation einige Verwendung. Es dient zum Vernichten von Insekten und Ungeziefer, ferner als Giftmittel in der Gerberei („Rhusma“ der Orientalen), schließlich auch in der Feuerwerkerei zur Erzielung blauer Flammen.

Brandsätze sind für solche, die folgende Tabelle gibt, zum Vergleich mit dem Aufbaumaterial Deutschland in den letzten Jahren. Der Zähler hat immer 100 kg netto. Die Spalte I bezieht sich auf Arsen, die Spalte II auf sonstige in der amtlichen Statistik nicht genannte Anordnungen.

Jahr	Deutschland		Frankreich	
	I	II	I	II
1907	1427	608	4312	100
1908	1656	1000	4514	75
1909	10115	1107	4971	100
1910	4403	603	7334	461
1911	19731	790	—	100
1912	1988	—	7005	—

Jahr	Die Werte der Produktion in 100 kg netto			
1907	131	452	280	10
1908	100	631	204	—
1909	164	589	235	—
1910	482	440	176	21
1911	706	418	121	25
1912	1128	—	—	—

Deutschland ist seitdem einer der Haupterzeugerländer. Im Jahre 1909 an der Weltproduktion von ca. 20000 t hochprozentigen Arsenerzes mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  beteiligt war. Hauptproduzent ist die Vereinigte Industrie bei Reichenstein in Schlesien, die im Jahre 1910 4462 t im Werte von 24 M. 100 t lieferte.

An der Arsenerzproduktion waren im Jahre 1903 beteiligt:

China	1000 t	Japan (Arsenit)	—
Indonesien	1000 t	Indonesien	1000 t
Deutschland	613 t	Schweden	—
Spanien (Arsenit)	1000 t	Vereinigte Staaten	1000 t
Indonesien (Arsenit)	1000 t	China (unsichere Angaben) vielleicht einige 1000 t	—

Da die amerikanische Produktion nur wenig mehr als 1000 t betrug, so ist es nicht verwunderlich, daß die amerikanische Industrie ihre Produkte wenig über dem Weltmarktpreis verkaufte. Der Bericht des U. S. Geological Survey 1911, II, p. 855 macht auch darauf aufmerksam, daß die amerikanische Produktion mit der Produktion von Japan verglichen ist, wie aus den folgenden Tabellen und Diagrammen hervorgeht.

Jahr	Produktion in 1000 t	Produktion in 1000 t	Jahr	Produktion in 1000 t	Produktion in 1000 t
1907	1131	100	1908	1214	100
1909	1131	100	1909	1214	100
1910	1131	100	1910	1214	100
1911	1131	100	1911	1214	100

Die Gesamtproduktion an Arsenit, arsenigen Arsen und Schwefelarsenverbindungen in Amerika, davon waren Ausfuhrleistungen (Schweden, Japan) 1904 im Werte von 20000 Dollars, 1905 10000, 1906 10000, 1907 10000, 1908 10000, 1909 10000, 1910 10000, 1911 10000, 1912 10000.

Im Jahre 1911 wurde weißer Arsenik von den Werken der UNITED STATES SMELTING CO., der AMERIKAN SMELTING AND REFINING CO. und der ANACONDA COPPER MINING CO. im Nebenbetriebe hergestellt.

**Literatur:** A. RZEHULKA, Die Gewinnung von Arsenikalien (*B. H. R.* **4**, 49, 12 [1907]. – ZERR u. RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. Berlin 1909. Wickop u. G. Cohn.

### Organische Arsenverbindungen.

Die technische Bedeutung der organischen Arsenpräparate liegt ausschließlich auf medizinischem Gebiete. Sie sind zum Teil wegen ihrer roburierenden, die Blutbildung anregenden Wirkung für die Behandlung von Schwächezuständen, Anämie, Chlorose u. s. w. von Wichtigkeit. Namentlich aber haben einige der aromatischen Reihe angehörende Glieder infolge ihrer intensiven Heilkraft gegenüber bestimmten Infektionskrankheiten eine hervorragende Stellung im Arzneimittelschatz errungen.

CADET erhielt im Jahre 1760 durch Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure ein braunes Öl, das er für „eine Verbindung der Essigsäure mit dem Arsen“ hielt. Etwa 80 Jahre später klärte R. BUNSEN (*A.* **37**, 1 [1841]; **42**, 14 [1842]; **46**, 1 [1843], die Natur dieser „CADET'schen rauchenden, arsenikalischen Flüssigkeit“ auf. Er zeigte, daß sie im wesentlichen aus Dimethylarsenoxyd (I), Alkarsin,



besteht, das sich wie das Oxyd eines Radikals (II) verhält. Für diese furchtbar riechende, giftige Flüssigkeit schlug BERZELIUS den Namen Kakodyl ( $\kappa\alpha\kappa\acute{o}\delta\eta\varsigma$  – schlechter Geruch) vor. Die Verbindungen, die obiges Radikal enthalten und von denen BUNSEN eine große Zahl – darunter die wichtige Säure  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$  – darstellen konnte, werden als Kakodylverbindungen bezeichnet.

Um den Ausbau der Alkylarsenchemie machten sich besonders verdient CAHOURS und RICHL (*A.* **92**, 361 [1854]), H. LANDOLT (*A.* **92**, 370 [1854]), und vor allem BAEYER, (*A.* **107**, 257 [1858]), der die Arsenmonomethylverbindungen auffand, eine wertvolle Zusammenstellung der BUNSENSchen Resultate gab und Klarheit in das ganze Gebiet<sup>1</sup> brachte. Therapeutische Verwendung finden das Natriumsalz der Monomethylarsinsäure (Arrhenal) und die Salze der Dimethylarsinsäure (Kakodylate).

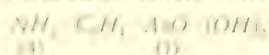
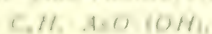
Die Chemie der aromatischen Arsenverbindungen wurde von A. MICHAELIS und seinen Schülern begründet. Wir verdanken ihm die Kenntnis einer außerordentlich großen Anzahl aromatischer Arsine, Halogenarsine, Arseno- und Arsenoxydverbindungen und Arsinsäuren. Die Untersuchungen, die vom Jahre 1875 an, zum Teil im Anschluß an die Arbeiten des gleichen Forschers über aromatische Phosphorverbindungen, ausgeführt wurden, sind in einer großen Reihe von Abhandlungen veröffentlicht. Die Methoden und die dargestellten Verbindungen sind so mannigfaltiger Art, daß hier auf die Originalarbeiten verwiesen werden muß (vgl. namentlich W. LA COSTE und A. MICHAELIS, *A.* **201**, 184 [1878]; W. LA COSTE, *A.* **208**, 1 [1881]; A. MICHAELIS und J. RABINERSON, *A.* **270**, 139 [1892]; A. MICHAELIS, *A.* **320**, 271 [1901]; *A.* **321**, 141 [1902]; *B.* **41**, 1514 [1908]).

Im Jahre 1863 erhielt BÉCHAMP (*C. r.* **56**, 1, 1172 [1863]) durch Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 190–200° eine Substanz, die er für ein Arsensäureanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$  hielt und die infolge dieser Annahme für die chemische Forschung zunächst ohne besonderes Interesse blieb. 40 Jahre später tauchte sie unter dem Namen „Atoxy!“ (Metaarsensäureanilid) als Heilmittel wieder auf (VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg). Namhafte Biologen und Mediziner widmeten ihr nun eingehende Studien.

<sup>1</sup> R. BUNSEN, Untersuchungen über die Kakodylreihe; Herausgeg. von A. v. BAEYER (OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 27).

F. BLUMENTHAL (*Med. Woche* 1900, Nr. 15) stellte fest, daß es vorzüglich weniger giftig sei als arsenige Säure. THOMAS und BRENN (*Liverpool School of Tropical Medicine* 1903) sowie MENDEL und NICOLE (*A. Inst. Past.* 1906, Nr. 7) konstatierten ihre günstige Wirkung bei experimentellen Trypanumvergiftungen. Trypanosomen sind die Erreger der menschlichen Schlafkrankheit und eine Reihe von Tirokochen; AVON KÖBER, HUBNER, KRÖGER und in großem Maße ganz besonders H. KÖHN infizierten schwache Menschen mit diesem Miasm und konnten über gute Erfolge berichten. UHLENHUTH wies auf die Beeinflussung der Syphilis durch Atoxyl hin, außerdem bei experimentellen Spirillenerkrankungen Heilerfolge damit erzielt hatte; andere Forscher, wie EHRICH, SALMON, LAMAR, METSCHNIKOFF, LEVADITZ, HAYDON, L. FLEHMANN, MANTZKE, WILHELM u. a. studierten ebenfalls die Atoxylwirkung bei Lues.

P. EHRICH war der erste, dem das Verhalten des Atoxyls im Organismus, seine relativ geringe Giftigkeit, die große Haltbarkeit des Arsens, unvereinbar erschien mit der bisher angenommenen Formel einer Säureanilids. Nachdem einige Versuche ihm gezeigt hatten, daß die Verbindung sich wie ein primäres Arsin verhält, stellte er in Gemeinschaft mit A. BERTHEIM (*B.* 40, 3292 [1907]) die für die weitere Entwicklung der Arsenochemie und der Arsentherapie hochbedeutsame Tatsache fest, daß das Atoxyl ein Natriumsalz des BÉCHAMPSchen „Anilids“ und dieses selbst die para-Aminoverbindung der MICHAELISschen Phenylarsinsäure sei.



(I)

(II)

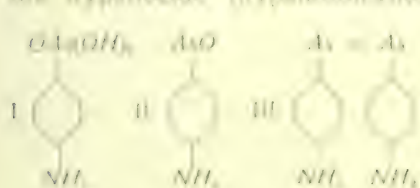
Ebenso wie p-Aminobenzolsulfursäure (Sulfanilsäure) durch Erhitzen von schwefelsaurem Anilin, so entsteht die p-Aminophenylphenylarsinsäure aus arsensaurem Anilin, und da auch das sonstige chemische Verhalten der beiden Verbindungen weitgehende Analogie zeigte, wurde die p-Aminophenylarsinsäure mit dem Namen „Arsanilsäure“ belegt.

Es begann nun eine neue Ära für die Synthese aromatischer Arsinsäuren. Ehrlich und seine chemischen Mitarbeiter stellten solche in großer Anzahl her, indem sie einerseits die Aminogruppe der Arsanilsäure den bekannten Reaktionen der Acylierung, Nitrosierung u. s. w. unterwarfen, andererseits in den Benzolkern Substituenten einfuhren, endlich aber an Stelle des Anilins die verschiedensten seiner Derivate mit Arsensäure erhitzen.

Bei unvollständiger Darstellung des verwendeten primären Amins entstehen stets die p-Aminoarylarsinsäuren (O. und R. ADLER, *B.* 41, 931 [1908]; L. BENDA und R. KAHN, *B.* 41, 1672 [1908]); daneben entstehen sekundäre Diaminodiarylararsinsäuren (L. BENDA, *B.* 41, 2367 [1908]; F. L. PYMAN und W. C. BROWNE, *Ch. Ztbl.* 1908 II, 781). Bei besetzter Darstellung des Amins entstehen, gewöhnlich in sehr geringer Ausbeute, Triarylararsinsäuren (L. BENDA, *B.* 42, 3039 [1909]; *B.* 44, 5203 und 5303 [1911]).

Unter den so erhaltenen Substanzen fanden sich manche, die der Arsanilsäure therapeutisch überlegen waren. Ehrlich erkannte jedoch bald, daß die wertvollsten Verbindungen nicht unter den Arsinsäuren selbst gesucht werden mußten. Gewisse Beobachtungen auf biologischem Gebiete hatten in ihm den Gedanken wachgerufen, daß nicht die Derivate des fünfwertigen, sondern diejenigen des dreiwertigen Arsens die eigentliche parasitenlösende Wirkung ausüben, daß also der infizierte Organismus die ihm einverleibte, kaum wirksame Arsinsäure zunächst reduzieren müsse, bevor sie ihre Wirkung auf die Krankheitserreger voll entfalten könne.

Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Ehrlich bestimmte quantitativ die trypanocide (trypanocientotende) Kraft, die einerseits von der Arsanilsäure



(I), andererseits von ihren Reduktionsprodukten, dem p-Aminophenylarsenoxoyd (II) und dem p,p'-Diaminoarsenobenzol (III) im Reagensglas — also unter Ausschluß des reduzierenden Einflusses der tierischen Gewebe — ausgeübt wird; und er fand, daß die Reduktionsprodukte

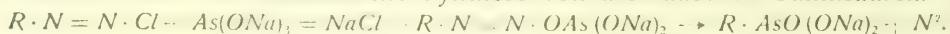
nach in ungeheurer Verdünnung (Wohl II in einer Konzentration von 1:1000000) die Trypanosomen abtöteten, während selbst 0,5% ige Lösungen

der Arsanilsäure (I) unter den gleichen Bedingungen ohne Einfluß blieben. Freilich war durch die Reduktion auch die Giftigkeit gestiegen – wie dann die Tierversuche zeigten – jedoch bei weitem nicht in dem Maße, wie die trypanocide und spirillocide Kraft. Das Verhältnis von Dosis curativa zu Dosis tolerata ( $\frac{c}{t}$ ), war somit günstig beeinflußt, nämlich erheblich verkleinert worden. Etwas weniger wirksam, aber viel weniger toxisch als die Arsenoxydverbindung (II) erwies sich das Diaminoarsenobenzol (III), so daß hier der Quotient  $\frac{c}{t}$  am günstigsten lag.

In konsequenter Verfolgung der gewonnenen Erkenntnis, daß man dem Organismus die „Reduktionsarbeit“ abnehmen müsse, ließ EHRlich nun eine große Reihe von Arsenoxyden und Arsenoverbindungen herstellen und das Verhältnis  $\frac{c}{t}$  bei verschiedenen Tierspezies und verschiedenen Infektionen, darunter natürlich in erster Linie auch Spirillenerkrankungen, wie Rekurrens, Syphilis, Framboesie u. a. bestimmen.

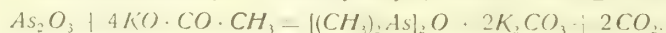
Die langwierigen Arbeiten zeitigten außer einer Fülle theoretisch interessanter Resultate als praktisch wertvollstes Ergebnis die Erfindung des Arsenophenylglycins, des Dioxydiaminoarsenobenzols (Salvarsan) und des Neo-Salvarsans. Die beiden zuletzt genannten Präparate sind neben dem altbewährten Quecksilber und dem Jod und in Kombination mit diesen die stärksten Waffen im Kampfe gegen die Syphilis geworden. Sie bedeuten aber auch eine Verwirklichung des EHRlich'schen Ideals einer Therapia magna sterilisans, denn sowohl bei der Framboesie, einer bisher nur im Laufe von Jahren heilbaren Tropenkrankheit, wie bei Rückfallfieber und verschiedenen Tierkrankheiten werden die Patienten durch eine einzige Salvarsan-injektion vollkommen und dauernd sterilisiert, d. h. von den Krankheitserregern befreit und geheilt.

Eine interessante Bildungsweise von aromatischen Arsinsäuren hat in neuester Zeit H. BART gefunden. Er diazotiert Amine und behandelt sie mit Natriumarsenit. Die Reaktion, die bisher nur in Patenten (*D.R.P.* 250264<sup>1</sup>) beschrieben ist und die Darstellung zahlreicher Arsinsäuren ermöglicht, geht nach BART am besten in alkalischer, ev. neutraler Lösung vor sich. Sie erinnert an die SANDMEYER'sche Reaktion und an die GATTERMANN'sche Synthese von aromatischen Sulfinsäuren.

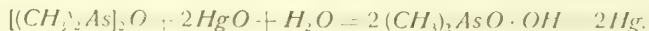


#### a) Aliphatische Arsenverbindungen.

**Kakodylsäure**  $(CH_3)_2AsO \cdot OH$ . Bei der Destillation von Kaliumacetat mit der gleichen Menge  $As_2O_3$  erhält man ein Destillat (CADIX'sche Flüssigkeit), das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxid) neben wenig Kakodyl besteht



Durch Quecksilberoxyd werden die beiden Verbindungen in Kakodylsäure übergeführt:



Man fügt zu 1 Mol. Kakodyloxid, das sich unter Wasser befindet, langsam 2 Mol. Quecksilberoxyd. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird bei mäßiger Wärme zur Trockne verdampft und die so erhaltene rohe Kakodylsäure wird aus Alkohol umkristallisiert (R. BUNSEN, *A.* 46, 2[1843]; E. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 1910, II, 770). Man erhält farb- und geruchlose Säulen vom Schmelzp. 200°, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Kakodylsäure ist einbasisch, sie ist im Vergleich zu den anorganischen Arsenverbindungen verhältnismäßig wenig giftig, doch hat sich die Ansicht BUNSEN's, daß sie, selbst in größeren Dosen genommen, nicht im mindesten giftig sei, nicht bestätigt. Bei längerem Verweilen der Kakodylverbindungen im Organismus treten Arsensymptome auf. Der Eintritt der aliphatischen organischen Radikale bewirkt vermutlich nur eine Verlangsamung der Wirkung der anorganischen arsenigen Säure resp. Arsensäure (vgl. S. FRÄNKEL, *Arzneimittelsynthese*, 3. Aufl. S. 663), s. a. Natriumkakodylat.

<sup>1</sup> Vgl. hierzu die *D.P.a. C* 20007 (Heyden).

Die freie Kakodylsäure kommt für therapeutische Zwecke nur in einer geringen Menge in Betracht, ausgehender Verwendung findet dagegen das:

**Natriumkakodylat**  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{ONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ein weißes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Da bei interner Medikation sehr häufig im Harn, Schweiß und in der Expirationsluft der Patienten ein lästiger Geruch auftritt, wird es vorzugsweise in Form von subkutanen Injektionen angewendet, wobei diese unangenehme Nebenerscheinung seltener beobachtet wird. Das Natriumkakodylat wird an Stelle der viel giftigeren Arsenite empfohlen. Es wirkt tonisierend, soll die roten Blutkörperchen vermehren und ist außer bei Anämie und Chlorose bei einer großen Anzahl der verschiedensten Krankheiten wie Malaria, Tuberkulose, Trypanosomiasis, Carcinom und Sarkom, Syphilis und Hautkrankheiten mit mehr oder weniger günstigen Resultaten angewendet worden. JOSEPH (1862) schlägt als erstes die Kakodylate als Ersatz der anorganischen Arsenikalien für die Behandlung von Hautkrankheiten vor. GAUTIER führte 37 Jahre später die Kakodylate definitiv in die Therapie ein.

Außer dem Natriumsalz sind noch viele andere Kakodylsäurepräparate im Handel, von denen hier das

**Eisenkakodylat**  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{O}]_2\text{Fe}$  erwähnt sei, ein gelbliches, in heissem Wasser lösliches Pulver.

**Argentarsyl** ist eine Mischung von Eisenkakodylat und Argentum colloidal.

**Arsycodile** (Dr. F. HUBER in Basel) ist ein Sammelname für Kakodylpräparate.

Literatur: J. JOSEPH (C. r. 14, 50 [1842]); SPOCK (Bull. Chir. Form. 41, 7 [1910]); MICHXEL (Jahresbericht, XXIV, 1, XXV, 341, Jahresber. u. Organ. Arsenverb. u. ihre pharmakop. Bedeutung, 1919, 8).

**Arrhenal**  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Wassergehalt wechselnd), (Arsynal, Natrium monomethylarseniteum, Methylidinatiumarsenat) ist das Natriumsalz der Monomethylarsinsäure. Der Name kommt von Arrhenium, den PLINIUS neben Arsenicum gebraucht. Es wird durch Behandeln von Arsenigsäureanhydrid mit Natronlauge und Methyljodid hergestellt (H. KLINGE & A. KREUTZ, A. 249, 140 [1888]); weißes, krystallinisches, ungem. leicht lösliches Pulver, das ähnlich wie Kakodylat Verwendung findet.

**Néo-Arsycodile** sind Präparate, die im wesentlichen aus monomethylarsinsaurem Natrium bestehen. (Dr. M. LEPRINCE, Paris, Dr. E. BLOCH, Basel und St. Ludwig.)

**Elarson** (Bayer) ist das Strontiums Salz der Chlorarsinosobehenolsäure.

Die Pehenolsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$  wird aus der im Rübol enthaltenen Erucasäure gewonnen. Beim Erhitzen mit  $\text{AsCl}_3$  und nachträglicher Behandlung mit Basen verwandelt sie sich in eine Säure, auf 2% Arsen und 6% Chlor in organischer Bindung und ungefähr in äquivalenter Menge enthält. Die bisher nur ölig erhaltene Säure bildet in Wasser lösliche, seifenähnliche Alkalisalze, die anderen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich; die besten äußeren Eigenschaften hat die Strontiumverbindung, weshalb sie für den praktischen Gebrauch ausgewählt wurde.

Es soll leicht vertragen und gut resorbiert werden. Gegen sekundäre Anämien, Schwächezustände (Phthisis), Chlorose, Neurasthenie.

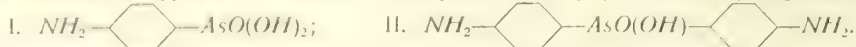
Literatur: J. FISCHER & G. KLEMPERER (Therapie d. Gegenwart, 54, 1 [1913]); E. FISCHER A. 403, 306 (1911).

## b) Aromatische Arsenverbindungen

**Enesol**  $\text{Hg} \cdot \text{As}[\text{CO}_2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4]_2$  wird durch Einwirkung von 1 Mol. Methylarsinsäure auf 1 Mol. basisches Quecksilberäthylat erhalten und soll vorstehende, bestimmt unrichtige Formel haben. Gegen Syphilis und Elephantiasis.

**Atoxyl**  $\text{NH}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{ONa}$ , (Arsanilat, Soamin, arsanilsaures Natrium, Natri arsanilicum), ist das Mononatriumsalz der p-Amino-phenylarsinsäure. Diese Säure wird hergestellt, indem man nach BECHAMP (C. r. 56, 1, 1172 [1863]) aromatisches Anilin auf 100–200° erhitzt.

Erwärmt man Arsensäure mit überschüssigem Anilin, so bildet sich, wie L. BENDA (*B. 41*, 266 [1908]) und unabhängig von ihm PYMAN u. REYNOLDS (*Ch. Ztrbl.* 1908, II, 781) gezeigt haben, neben der Arsanilsäure (I) eine aromatische Kakodylsäure, die p, p-Diamino-diphenylarsinsäure (II):



Die Reaktionsmasse wird alkalisch gemacht, Arsensäure und arsenige Säure mit Kalk oder Baryt gefällt und das überschüssige Anilin abgetrieben. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Natriumchlorid gesättigt und nach längerem Stehen filtriert. Wird dann mit Salzsäure neutralisiert, so fällt zunächst die sekundäre Säure als schwächere Säure aus. Man trennt sie von der Lösung und läßt letztere 24 Stunden stehen. Die nun abgeschiedene rohe Arsanilsäure enthält noch geringe Mengen der sekundären Säure. Um sie davon zu befreien, wird sie in Natronlauge gelöst und nun aus der filtrierten Lösung mit Alkohol gefällt. Die sekundäre Säure bleibt quantitativ in Lösung. (Näheres über Darstellung und Reinigung der p-Aminoarylsäuren vgl. L. BENDA u. R. KAHN *B. 41*, 1674 [1908]; L. BENDA, *B. 41*, 2369 [1908]; O. u. R. ADLER, *B. 41*, 931 [1908]; WELLCOME u. PYMAN, *E. P.* 855 [1908]; L. BENDA, *A. P.* 913940 übertr. *M. L. B.*)

Die Arsanilsäure ist nicht nur in Alkalien, sondern auch in Mineralsäuren (nicht in Essigsäure) löslich; in Wasser löst sie sich nur sehr schwer. Ihr Mononatriumsalz (Atoxyl) stellt ein farb- und geruchloses, schwach salzig schmeckendes, im Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliches Krystallpulver dar.

Arsanilsäure läßt sich diazotieren; die Azofarbstoffe, auch die mit basischen Komponenten gebildeten, sind sodalöslich; sie haben keinen therapeutischen Wert. Durch Verkochen der Diazolösung der p-Arsanilsäure erhält man die p-Oxyphenylarsinsäure, die auch durch Erhitzen von Phenol mit Arsensäure gewonnen werden kann (*M. L. B. D. R. P.* 205616).

Beim Erhitzen der wässrigen Lösung von Atoxyl unter Druck entstehen merkliche Mengen von Anilin, und es darf daher nur durch Tyndallisation (wiederholtes, kurzes Erwärmen auf 65–70%) sterilisiert werden.

Freie Arsanilsäure enthält . . . . .	34,56 % As
wasserfreies Natr. arsanilat enthält . . . . .	31,38 % "
aus wässrigem Alkohol kryst. Natr. arsanilat enthält	27,27 % "
Handels-Atoxyl enthält . . . . .	23–24 % "

Therapeutisches: Natriumarsanilat ist 1902 unter dem Namen Atoxyl in den Arzneimitteilschatz eingeführt worden; es hat hauptsächlich dadurch Bedeutung erlangt, daß ROBERT KOCH es in großem Maßstabe bei der Behandlung der Schlafkrankheit verwendete (s. Einleitung). Die Annahme, daß es ungiftig (Atoxyl) sei, hat sich als irrig erwiesen. Es treten nicht ganz selten Vergiftungen ein, die nicht von etwa abgespaltenem Anilin herrühren, sondern der Verbindung als solcher zuzuschreiben sind. Als besonders charakteristische Nebenerscheinungen sind Sehstörungen (Amaurosen) beobachtet worden. Trotzdem wird das Atoxyl noch weiter in großem Maßstabe als Specificum gegen Trypanosomenerkrankungen verwendet; man nimmt das Risiko allfälliger, selbst schwerer Störungen mit in den Kauf. Bei längerer Behandlung mit Atoxyl tritt, wie EHRLICH gefunden hat, eine Gewöhnung der Trypanosomen an das Mittel ein; solche atoxylfeste Trypanosomenstämme werden durch gewisse andere Arsenverbindungen (s. u. Arsacetin und Arsenophenylglycin) sowie durch arsenfreie Körper wie Trypanrot, Tryparosan, Trypaflavin abgetötet.

Das Atoxyl wurde subkutan oder intravenös auch bei Syphilis (UHIENHUTH) (event. als Hg-Salz), Tuberkulose, Malaria, Anämie Nervenkrankheiten mit wechselnden Resultaten angewendet.

Natriumarsanilat wird als Atoxyl von den VER. CHEM. WERKEN, Charlottenburg, als Soamin von BURROUGHS, WELLCOME & CO. London, als Arsanilat von *M. L. B.* in den Handel gebracht.

Die homologen Arsanilsäuren stehen nach EHRLICH in therapeutischer Beziehung unter der Muttersubstanz. Es zeigt sich hier der ungünstige Einfluß der Methylgruppen.

**Aspirochyl** (Asiphyl, Atoxifil, Atyroxyl, atoxylsaures Quecksilber, Hydrargyrum atoxylicum) ist das neutrale Quecksilbersalz der Arsanilsäure  $[\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO(OH)O}]^2\cdot\text{Hg}$  und wird durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Natriumarsanilat erhalten. Nach *D. R. P.* 237787 (*Agfa*) entsteht es auch, wenn man Arsanilsäure auf Quecksilberoxyd oder Sublimat wirken läßt. Die Verbindung soll die Wirksamkeit ihrer Komponenten besitzen, ohne die unangenehmen Eigenschaften des Atoxyls zu zeigen (?)

**Argatoxyl** ist arsanilsaures Silber, ein im Wasser unlösliches, 23% As und 33% Ag enthaltendes Präparat. Es wird von den VER. CHEM. WERKEN, Charlottenburg, in 10% iger Aufschwemmung in Olivenöl in den Handel gebracht.

**Arsacetin**,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---AsO(OH)ONa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , acetarsanilsaures Natrium, entsteht durch Acetylierung von Natriumarsanilat. Über die Herstellung vgl. P. EHRLICH u. A. BERTHEIM (*B. 40*, 3296 [1907]).

im Gegensatz zum Arsenit (Arsenol), dessen Lösungen mit Arsen (Königs) reagieren, und Arsen-  
säure (Arsenol) reagieren, können Arsenit-Lösungen schon bei Luft-trockner Erwärmer verdunstet werden.

Das Arsenit ist nach den Tierversuchen viel weniger giftig als Arsenol und versagte bei  
Tropfuntersuchen und Spätstadien. Meistente können jedoch auch die bei Arsenol abgetöteten  
Tiere durch Versuche gegen Syphilis stellte A. KLEISSER an (Kombination mit Quecksilber). Für die  
Behandlung von Syphilis wurde es verglichen in einem, der sich gegen die bei Arsenol  
erhalten verhalten.

**Hectine**, Hektin  $C_6H_5SO_2NH- \text{C}_6H_4 -AsO(OH)_2Na$ , benzoesulfon-p-Amino-  
phenylarsinsäure Natrium, wird aus Arsanilol und Benzalkalchlorid hergestellt  
(M. L. B. D. R. P. 191548). Da es nach den Tierversuchen keinerlei Vorzüge gegen-  
über dem Arsenit besitzt, wurde es in Deutschland nicht in den Handel gebracht.  
In Frankreich, wo bekanntlich kein Patentschutz für Arzneimittel besteht, wurde  
es aber von MOUNEYRAT dargestellt und von HALLOPEAU für die Behandlung der  
Syphilis empfohlen.

Hectargyre ist eine Quecksilberverbindung von Hektin.

**Arsenophenylglycin**,  $CO_2Na \cdot CH_2NH \cdot C_6H_4 \cdot As = As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH \cdot$   
 $CO_2Na$ , ist das Natriumsalz des Arsenophenylglykokolls (EHRICH u. BERTHEIM); es  
wird durch Reduktion des p-Phenylglycinararsinsäure gewonnen (M. L. B. D. R. P. 204004).  
Das Präparat ist noch nicht im Handel.

**Salvarsan** (EHRICH-HATA 1909, M. L. B. D. R. P. 204004)  $OH- \text{C}_6H_4 -As-As- \text{C}_6H_4 -OH$   
 $HCl \cdot NH_2 \quad NH_2 \cdot HCl$

ist das Dichlorhydrat des p, p'-Dioxy-m, m'-diaminoarsenobenzols, wurde zuerst dar-  
gestellt von EHRICH u. BERTHEIM (B. 45, 766 [1912]) durch Reduktion der p-Dioxy-  
m-nitrophenylarsinsäure (L. BENDA, B. 44, 3449 [1911], L. BENDA u. A. BERTHEIM,  
B. 44, 3445 [1911]) und im Tierversuch durch S. HATA geprüft (P. EHRICH u. S. HATA  
Chemotherapie der Spirillosen 1910).

Die als Ausgangsmaterial dienende Nitro-oxy-phenyl-arsinsäure kann z. B. durch Nitrieren der  
p-Dioxyphenylarsinsäure oder durch Erwärmen der Nitroarsinsäure mit Atzkalken gewonnen werden.  
Die Reduktion kann stufenweise oder aber in einer einzigen Operation bis zum Endprodukt durch-  
geführt werden. Nach EHRICH'S Versuchen ist das Natriumhydrosulfit ein hierfür besonders geeignetes  
Reduktionsmittel. Reduziert man mit Natriumamalgam, so wird zunächst Aminophenol-arsinsäure ge-  
bildet; diese kann man mittels Jodkalium und schwefliger Säure zum Aminophenol-arsenoxyd und  
schliesslich z. B. mit Natriumhydrosulfit zur Arsenoverbindung reduzieren (A. EHRICH u. BERTHEIM  
B. 43, 917 [1910]; B. 44, 1260 [1911]).

Nitroaminoarylsäuren kann man mit Natriumamalgam (A. BERTHEIM, B. 41, 1657 [1908]) oder  
Formosylol (L. BENDA B. 44, 3449 [1911]) in Diaminoarylsäuren überführen. Azofarbstoffe, die den  
Arsinsäurerest enthalten, lassen sich unter ganz bestimmten Bedingungen mit Hydrosulfit oder Metallen,  
wie Aluminium, in der Weise spalten, daß der Arsinsäurerest intakt bleibt (L. BENDA, B. 44, 3580 [1911]).

**Darstellung:** 50 g Nitroarsinsäure (B. 44, 309 [1911]) werden in 150 ccm Kahlauge von 30%  
Lösung. Die rote Lösung wird dann so lange auf 80° erwärmt (Ammoniakabspaltung), bis eine an-  
genommene Probe mit Natriumnitrit versetzt, keine R-Salzreaktion mehr gibt. Die Lösung, die stark  
nach Ammoniak riecht, wird mit 100 g 1% verdünnter Salzsäure mit 100 ccm Wasser versetzt  
(1,185 spez. Gew.) übersättigt. Die gebildete Nitrooxyphenylarsinsäure fällt nach längerem Stehen aus.

Zur Reduktion zu Salvarsan werden in 13 l Wasser 513 g kryst. Magnesiumchlorid und hierauf  
100 g Natriumhydrosulfit (80%ig) eingerührt. Unmittelbar nachher läßt man eine kalte Lösung von  
100 g Nitrooxyphenylarsinsäure in 4,5 l Wasser und 135 ccm zehnfach normaler Natronlauge einlaufen.  
Man wärmt dann auf 55–60° an; allmählich beginnt ein gelber Niederschlag sich abzuscheiden,  
dessen Menge mit der Zeit zunimmt. Sobald die Reduktion beendet ist (eine filtrierte Probe darf  
nach Erhitzen nur schwach gelblich sein), wird das Ganze mit 100 ccm Wasser verdünnt und gewaschen.  
Der gelbe Niederschlag wird dann durch Lösen in 1700 ccm Methylalkohol und der berechneten  
Menge Wasser (ca. 10,75 Mol.) in das Dichlorhydrat übergeführt. Dieses wird durch Zu-  
sätzen von 100 ccm verdünnter Salzsäure als feiner Niederschlag aus der Lösung gefällt.  
Man wäscht die Masse mit Wasser, trocknet im Vakuum und füllt das Präparat in hoch evakuierte oder  
mit einem Schutzgas gefüllte Behälter ein. Die Salvarsan-Substanz ist sehr giftig und  
besitzt die Luft in der Luft nicht ganz Ammoniak-ähnliche Eigenschaften, muß bei  
der Handhabung mit Vorsicht behandelt werden. Die Fabrikation  
des Salvarsan erfolgt nach folgender Vorschrift:

Salvarsan ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe und saurer  
Reaktion löst. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt das Salvarsan schwer lös-

Salvarsan-Sulfat aus. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in verdünnter Salzsäure gibt es eine orange Färbung. Setzt man der Aldehydlösung etwas Sublimat zu, so wird die Reaktion empfindlicher und ist dann geeignet zum Nachweis des Salvarsans in Körpergeweben (EHRlich-BERTHEIM I. c.).

Von großer Wichtigkeit ist es festzustellen, ob und wieviel von der zwanzigmal giftigeren Arsenoxydverbindung, z. B. einem verdorbenen Präparat, beigemengt ist. Dies kann zwar auf chemischem Wege, z. B. durch Titration, festgestellt werden, jedoch ist die biologisch-toxikologische Methode wohl die schärfste Kontrolle. Die Dosis tolerata des Höchster Präparates beträgt subkutan für Mäuse pro 20 g Lebendgewicht 1 ccm 1:125 bis in maximo 1:150.

**Therapeutisches:** Das Salvarsan eignet sich zur Behandlung der primären, sekundären und tertiären Syphilis und deren Begleiterscheinungen; besonders auch für diejenigen Fälle, bei welchen es auf den raschen Erfolg ankommt und wo Quecksilber und Jod sich unwirksam zeigen oder nicht vertragen werden. Bei beginnender Tabes und Frühparalyse ist nur dann Aussicht auf Erfolg vorhanden, wenn sofort bei Auftreten der allerersten Symptome die Behandlung einsetzt.

Bei primärer Syphilis ist, besonders in Kombination mit Quecksilber, Heilung in über 90% der Fälle erzielt. Bei sekundärer und tertiärer Syphilis ist ebenfalls gleichzeitige Quecksilber- oder Jodtherapie zu empfehlen. Bei der Behandlung der Schlafkrankheit kombiniert man zweckmäßig mit Tryparosan und Trypaflavin (EHRlich, BRODEN, RODHAIN; L. BENDA, *B.* 45, 1791 [1912]); doch sind die bezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Ganz vorzügliche Resultate wurden bei Malaria tertiana, Rekurrens, Framboesie, Aleppobeule, Filaria, sowie bei der Brustseuche der Pferde und der afrikanischen Rotzkrankheit erzielt.

Die Anwendung geschieht am besten in Form von intravenösen Injektionen. Für die Herstellung der Lösung ist es absolut notwendig, sich genau an die Gebrauchsanweisung zu halten, insbesondere frisch destilliertes, steriles Wasser zu verwenden (WECHSELMANN). Dann werden die anfänglich dem Präparat zur Last gelegten, bisweilen beobachteten unangenehmen Nebenerscheinungen vermieden oder auf ein Minimum reduziert. Bei technisch mangelhafter Injektion sowie Verwendung von bakterienhaltigem Wasser sind natürlich selbst Todesfälle nicht ausgeschlossen.

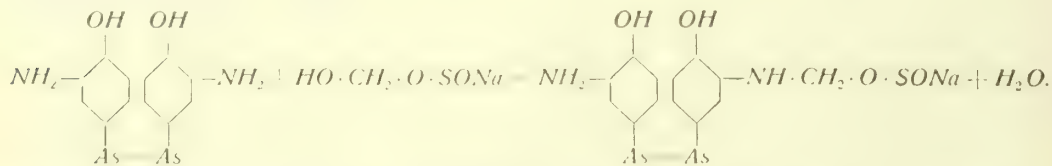
**Mediz. Literatur:** Ein Präparat, das in der Literatur zu einem so reichen Austausch der Gedanken und Erfahrungen geführt hat, wie das Salvarsan, ist bis heute noch nicht in die Therapie eingeführt worden (*Merck*, XXV, 426.).

EHRlich: Abhandlungen über Salvarsan, München, J. H. LEHMANN'S Verlag (drei Bände 1911, 1912, 1913.)

**Chem. Literatur:** L. BENDA: *B.* 44, 3293, 3300, 3449, 3578 [1911]; 45, 53 [1912]; L. BENDA u. A. BERTHEIM: *B.* 44, 3445 [1911]; A. BERTHEIM: *B.* 44, 3093 [1911]; *B.* 45, 2130 [1912]; P. EHRlich u. A. BERTHEIM: *B.* 45, 746 [1912]; P. KARRER: *B.* 46, 249, 515 [1913]; MAMELI, *Boll. Chim. Farm.* 48, 682.

**Joha** (Dr. KADES Oranien-Apotheke, Berlin) ist eine Salbe aus 40% Salvarsan, Jodipin und Adeps Lanae anhydr., die für intramuskuläre Injektionen in Spritzenröhrchen in den Handel kommt, aus denen das Joha direkt injiziert wird (soll haltbar sein; 1 ccm Joha = 0,4 g Salvarsan (SCHINDLER, *D. R. P.* 260527).

**Neo-Salvarsan** (M. L. B.), dargestellt von P. EHRlich, enthält als wirksamen Bestandteil neben anorganischen Salzen Dioxy-diamino-arsenobenzol-mono-formaldehydsulfoxylsaures Natrium:



25 g Salvarsan löst man in 1250 g Wasser und fügt unter Rühren eine Lösung von 25 g Formaldehydsulfoxyat in 250 g Wasser und nach einer Stunde 80 ccm 10%ige Natriumcarbonatlösung hinzu. In die klare Lösung gibt man 100 ccm 12%ige Salzsäure. Die ausgefällte Säure wird abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie enthält nur eine saure, schwefelhaltige Gruppe. Um sie in das Natriumsalz überzuführen, suspendiert man 20 g der Säure in 70–80 ccm Wasser, bringt sie durch Zusatz von 20 ccm 2*N*-Natronlauge in Lösung und gießt diese Lösung in dünnem Strahle in 1000 ccm Alkohol. Die Fällung wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie enthält nur ein Atom Na (*D. R. P.* 245756 M. L. B.).

Besonders reine, hellgefärbte Produkte von verhältnismäßig geringer Toxizität erhält man, wenn man die Kondensation statt in wässriger in alkoholischer (Glykol)-Lösung vornimmt (*D. R. P.* 260235, M. L. B.). Andere neutral reagierende wasserlösliche Derivate des Salvarsans entstehen, wenn man auf dieses (nach *D. R. P.* 249726, M. L. B.) Formaldehyd-bisulfit oder (*D. R. P.* 250745, M. L. B.) Chloressigsäure einwirken läßt und die erhaltenen Säuren in ihre Alkalisalze überführt.

Nach den Vorarbeiten F. SARTO & F. JAHG (M. L. B., Zitat zu D. R. P. 245572), kann man das Neo-Salvarsan auch herstellen, indem man nicht das isolierte Salvarsan, sondern direkt die 1-Nitro-1-oxaphenylarsensäure II. STRAUß und A. BUCHHEIM, B. 44, 3467, [1911], L. Benda, B. 44, 3467 [1911], oder die 1-Aminodiphenylarsensäure (FERRATIN-FERRATIN, B. 45, 77 [1912]) oder endlich die durch Ammonium-metaphosphat-Arsenodibromide (KROCK-TRITON, B. 45, 77 [1912] mit Formelbildungsformel, sonst, vgl. Zitat von Natriumarsenit-Salvarsan).

Das Neo-Salvarsan stellt ein hellgelbes Pulver dar, das sich in Wasser mit milchgelber Farbe und vollkommen neutraler Reaktion leicht und klar auflöst.

Therapeutisches. Das Neo-Salvarsan hat gegenüber dem Salvarsan den Vorzug, in Wasser neutral löslich zu sein, die gebrauchsfertige Lösung ist also weit rascher und einfacher herstellbar. Die Lösungen müssen sofort nach ihrer Bereitung injiziert werden, da sie sich noch leichter als die Salvarsanlösungen unter Bildung hässlicher Produkte oxydieren. In Bezug auf den Arsengehalt entsprechen 1,5 g Neo-Salvarsan = 1,0 g Salvarsan.

Anwendungsweg: intravenös oder intraartikulär, nicht subkutan wegen Infiltratbildung; auch hier ist die Verwendung von bakterienfreiem Wasser von höchster Wichtigkeit.

*Chem. Monographien über die neueren organischen Arsenverbindungen:*

A. DAVHEIM: Handbuch der organ. Arsenverbindungen, Verlag F. ENKE, Stuttgart, Band IV der Reihe in 10 Bänden herausgegeben von Prof. J. SCHMIDT.

M. JORDAN: Chem. Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung (1912) F. J. B. B. XIX der Ch. V.

H. SCHMIDT: Aromat. Arsenverbindungen, Berlin 1912, J. SPRINGER.

In diesem Werke findet sich eine vollständige Zusammenstellung der chem. Literatur bis zum Frühjahr 1912. L. Benda.

**Arsen-Blei** (Schrotmetall) enthält 99,0% Blei, 0,2–0,9% Arsen und dient zur Herstellung von Schrotkugeln. Oberhoffer.

**Arsen-Blutan** (CHEN, FABRIK HELFENBERG) ist ein mit 0,01% arseniger Säure versetztes Blutan (s. d.). Zernik.

**Arsenferratin und Arsenferratose** s. Ferratin bzw. Ferratose. Zernik.

**Arsenhaematose** s. Hämatose. Zernik.

**Arsen-Metaferrin** (CHEN, FABRIK DR. H. WOLFF, Elberfeld) ist Metaferrin (s. d.) mit 0,1% organisch gebundenem Arsen, dargestellt nach D. R. P. 245572. Arsen-Metaferratose: die entsprechende Lösung (s. Metaferrose), enthält 0,004% Arsen. Zernik.

**Arsenogen** (Knoll), nach D. R. P. 192473 dargestellte Verbindung von Paraoxelsäure mit Eisen und Arsen mit ca. 10,4% Fe, 14% As und 2% P, erhalten durch Behandeln der durch künstliche Pepsinverdauung von Casein gewonnenen Lösung erst mit Arsensäure und dann mit Eisenammoniakalaun und Trocknen des entstandenen Niederschlags. Gelbes Pulver, als Arseneisenpräparat empfohlen, doch ohne Bedeutung geblieben. Zernik.

**Arsen-Peptoman** enthält 0,0015% Arsen, s. im übrigen Peptoman.

**Arsen-Regenerin** ist Regenerin flüssig (s. d.) mit einem Zusatz von Extr. Cascaria Sigradae und je 0,04% Lithium kakodylicum und Arsacetin. Zernik.

**Arsentriferrin und Arsentriferrin** s. Triferrin bzw. Triferrin. Zernik.

**Arsioferrin** -Bayer (ARZNEI-FABRIK ZUM HEILIGEN GEIST, Wien) wird deklariert als „konstante chemische Verbindung von paraoxelsäurem Eisen mit arseniger Säure“. Im Handel in draglierten Tabletten, die je 0,1 g Arsioferrin mit Extr. Gentianae enthalten sollen; jede Tablette soll 1 Tropfen Fowlerscher Lösung = 0,0005 g  $As_2O_3$  entsprechen. Zernik.

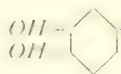
**Arsojodin** (Dr. R. und Dr. O. WEIN, Frankfurt a. M.) sind Pillen mit je 0,12 g Jodnatrium und 0,001 g  $As_2O_3$ . Zernik.

**Arsycodyle** s. Arsenverbindungen, organische (S. 583). Zernik.

**Arsylin** (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel), eine Arsen-Phosphor-Eiweißverbindung mit 0,1% As und 2,6% P, ist anzusehen als Arsenverbindung des Protylins (s. d.). Gelblichweißes, in Wasser unlösliches Pulver von schwach saurem Geschmack, das erst im Darne gespalten wird. Wurde s. Z. als Ersatz der anorganischen Arsenpräparate empfohlen, hat sich aber kaum eingeführt.

Zernik.

**Arterenol** (M. L. B.), Aminoäthanolbrenzcatechin, wird dargestellt, indem Brenzcatechin mittels Chloracetylchlorid in Chloracetobrenzcatechin und dieses durch Behandeln mit Ammoniak in Aminoacetobrenzcatechin übergeführt wird.



Letzteres gibt bei der Reduktion Arterenol.

Das Arterenolhydrochlorid bildet ein weißes Krystallmehl, *Schmelzp.* 141°; leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist. Die freie Base schmilzt bei 191°. Wurde 1908 als Ersatz des Suprarenins empfohlen; entsprechend seiner geringeren Giftigkeit ist auch die Wirksamkeit nur etwa halb so stark wie die des Suprarenins, das es nicht zu verdrängen vermochte.

Zernik.

**Arzneimittel, synthetische.** Der ungeahnt schnelle Aufschwung der organischen Chemie, die ganz neue Zweige der chemischen Industrie erschlossen hatte, mußte naturgemäß auch in den Teil der angewandten Chemie eingreifen, in welchem die Wiege dieser Wissenschaft überhaupt gestanden hatte, in die Pharmazie, bzw. pharmazeutische Chemie, um so ihrem vornehmsten praktischen Zweck zu dienen.

Mit der Einführung des Äthers im Jahre 1846 und bald darauf des Chloroforms als Narcotica hielten die ersten organischen, auf synthetischem Wege erhaltenen Individuen ihren Einzug auf diesem Gebiete. Die Arzneimittelsynthese schuf auf Grund pharmakologischer Untersuchung ganzer Körperklassen neue Mittel, welche durch ihr edelstes Endziel, der leidenden Menschheit zu helfen, die innere Medizin und besonders die Chirurgie in ihrer Entwicklung wesentlich förderten, ja zu den Fortschritten der reinen Wissenschaften selbst beitrugen. Ganz besonderer Pflege erfreute sich dieses Wirkungsfeld seitens der deutschen chemischen Industrie und führte hier zur Bildung eines neuen Fabrikationszweiges, der seine Erzeugnisse bis auf den heutigen Tag siegreich über die ganze Welt verbreitet hat.

Aber zunächst schritt diese neue Industrie nur langsam fort. Erst das Jahr 1869 brachte die Erkenntnis der schlafbringenden Eigenschaft des schon seit dem Jahre 1832 bekannten Chloralhydrats (s. d.) durch LIEBRICH. Dieser gab uns damit das erste der hypnotisch wirkenden Mittel, welche die Natur uns bisher vorenthalten hatte; die später aber in immer größerer Vervollkommenung entstanden. Wieder einige Jahre später, 1874, trat in der von KORB empfohlenen Salicylsäure (s. d.) ein weiteres synthetisches Arzneimittel auf, das bald in noch größerer Menge als die vorhergehenden produziert wurde und auch bis jetzt seinen Platz behauptet hat.

Noch versuchte man aber, hauptsächlich aus den vorhandenen Mitteln vegetabilischen Ursprungs, soweit man ihren chemischen Bau erkannt zu haben glaubte, ihrer Konstitution nach ähnliche chemische Individua darzustellen, womit der natürliche Weg der Empirie beschritten wurde. Gerade diesem Streben aber verdanken wir die eigentliche Geburt der Arzneimittelsynthese, auf Grund chemischer und pharmakologischer Erfahrung neue therapeutisch wirksame Verbindungen darzustellen.

In dem seit 1820 bekannten, als Heilmittel gegen Malaria äußerst wirksamen und auch sonst als Antipyreticum viel benutzten Alkaloid Chinin hatte man den Chinolinkern entdeckt und versuchte nun, mit letzterem als Grundsubstanz zu neuen Fiebermitteln durch Einführung von organischen Radikalen zu gelangen. Man er-

hielt auch tatsächlich im Thallin (Methoxychinolin), dem Kairidin (schwefelsaurem Salz des Alkyltetrahydrochinolins) und dem Kairin (Oxytetrahydrochinolinäthylhydrin) ganz kräftige Antipyretica, denen aber infolge zufälliger Nebenwirkungen kein langes Dasein beschieden war. Der Zufall mußte zu Hilfe kommen, um einige Jahre später wieder zu einem sehr nützlichen, wichtigen Arzneimittel zu gelangen. Krause entdeckte an Stelle des von ihm bei der Darstellung erwarteten Chinolinderivats einen Pyrazolonabkömmling, welchen FILLER 1883 als sehr starkes Fiebermittel erkannte, das, mit dem Wortchen Antipyrin (s. d.) belegt, von großer Bedeutung wurde und als Phenylmethylpyrazolon bis in die Jetztzeit benutzt wird. Der Zufall lagte es wiederum 1887, daß in Antifebrin (Acetanilid) die fieberbekämpfende Wirkung erkannt wurde. Überraschend schnell wurden diese neuen Tatsachen bekannt und bahnbrechend für die Synthese weiterer Arzneimittel. Zeigten sie doch immer, daß leicht erhältliche Substanzen einfacher Zusammensetzung event. wertvolle Heilmittel sein konnten.

Zielbewußt ging man nun, diese Kenntnisse benutzend, systematisch an die Synthese weiterer Mittel, als deren erstes das p-Äthoxy-acetanilid oder Phenacetin von HINSBERG auf Anregung von C. DUISBERG dargestellt wurde. Bald folgte eine Entdeckung der andern. Namhafte deutsche Pharmakologen, wie SCHMIEDEBERG, BAUMANN, MEHRING u. a., nahmen sich mit Eifer und Interesse dieser neuen Arzneimittelrichtung an, und die schnell emporblühende Farberindustrie bemächtigte sich des neuen Gebiets. Es folgten die neuen Schlafmittel, der tertiäre Amylalkohol oder Amylenhydrat, das Disäthyläthylmethylmethan oder Sulfinat (s. d.) sowie das sich von ihm durch Ersatz einer Methyl- durch die Äthylgruppe unterscheidende Trional und schließlich das Urethan. Von großer Bedeutung wurde das von NERCK zuerst auf die Salicylsäure angewandte Veresterungsprinzip, das außer in ihrem Phenylester (Salol) noch später in einer großen Zahl von Fällen mit Erfolg angeschlossen wurde. Nach Erkennung der harntreibenden Wirkung des Theobromins geschah die Einführung seines löslichen Doppelsalzes mit Natrium, salicylat, des Diuretins, dem bald weitere derartige Theobrominsalze nachfolgten.

Unter den alten Arzneimitteln befanden sich manche, welche bei der Medication unerwünschte Eigenschaften besaßen. Hier schaffte die Arzneimittelsynthese Abhilfe, indem sie durch Veresterung, durch Verbindung mit Eiweiß oder durch Kuppelung u. s. w. aus bitterschmeckenden Arzneimitteln andere Verbindungen darstellte, welche den Vorzug der Geschmacklosigkeit vor ihrer Muttersubstanz, bzw. außerdem die vielfach erwünschte Resistenz gegen den Magensaft besaßen. So entstanden z. B. aus dem Chinin das Euchinin und Aristochin (Kohlensäure-, bzw. Äthylkohlensäureester), aus dem Tannin das Tannalbin (Eiweißverbindung) u. v. a.

Das Verschließen der Hydroxylgruppen von Arzneimitteln verschiedensten chemischen Charakters vornehmlich durch die Acetylgruppe erwies sich als außerordentlich nützlich. Allbekannte, bewährte Arzneimittel verdanken wir diesem Darstellungsprinzip. Aus dem Morphin erhielt man das sehr geschätzte Diacetylmorphin oder Heroin, aus der Salicylsäure die bekannte Aspirin oder die Acetylsalicylsäure (s. d.). Aber auch Alkylgruppen wurden für den Wasserstoff der Hydroxylgruppen substituiert. Man erhielt das Äthylmorphin oder Cocerin, das Ethylmorphin oder Eucodin.

Ein neues Streben bekundete sich in dem völligen Ersatz von guten Arzneimitteln durch weniger gültige, nur event. stärkerer Lösungsfähigkeit. So folgte im Xerolorm (Tribromphenoläthylmethyläther), Vioform (Dibromoxydiphenyläther) (Wundheilungsmittel) u. a. Ersatzmittel des Jodoforms an.

Aber auch für die Alkaloide selbst suchte man geeignete Ersatzpräparate zu schaffen. KOLLERS interessante und wichtige Beobachtung (1882) der anästhesierenden Eigenschaft des Cocains bewirkte schnell die Einführung des letzteren in die Therapie, regte zur Erforschung seiner Konstitution und gleichzeitig zur Herstellung einer Reihe von Ersatzpräparaten an. Eucaïn, Stovain, Novocain u. a. waren das Ergebnis dieser Arbeiten und erwiesen sich als weniger giftige und zum Teil vollwertige Cocainersatzmittel. Die Erkenntnis, daß das Vorhandensein einer Aminogruppe und der Benzoesäure in Esterverbindung mit Alkylalkoholen für das Anästhesierungsvermögen einer Substanz notwendig sei, lieferte das Orthoform (m-Aminop-oxybenzoesäuremethylester), das Anaesthesin (p-Aminobenzoesäureäthylester) und Propaesin (p-Aminobenzoesäurepropylester), unlösliche, aber dafür zur innerlichen Medikation verwertbare Lokalanaesthetica. Die Wirksamkeit der erstgenannten Lokalanaesthetica konnte noch verstärkt werden, nachdem das wirksame Prinzip der Neben-niere entdeckt worden war. Unter dem Namen Suprarenin vom *D. A. B.* aufgenommen, hat es von den einzelnen Fabrikanten verschiedene Bezeichnungen erhalten; synthetisch wurde es von STOLZ hergestellt; als Suprarenin syntheticum ist es officinell. An weiteren therapeutisch benutzten Alkaloiden wurden noch das Theophyllin, eine dem Theobromin isomere und ebenfalls harntreibende Verbindung, von TRAUBE das Theobromin selbst und das Coffein von FISCHER synthetisch dargestellt; ihnen folgte im vorletzten Jahre noch das dem Mutterkorn in pharmakologischer Beziehung und auch hinsichtlich der Konstitution nahestehende Hydrastinin durch DECKER.

Weitere Bemühungen der Forscher galten dem Ziel, an sich wirksamen Grundsubstanzen die Reizwirkung bei ihrer Anwendung zu nehmen. Ein typisches Beispiel hierfür bieten die als Ersatz für den Höllenstein (salpetersaures Silber) dienenden organischen Silberpräparate, welche durch Bindung dieses Metalles an Eiweiß, bzw. Albumosen oder an sonstige organische Substanzen, wie im Protargol, Argonin, Albargin u. a., die Medikation des Silbers infolge seiner verminderten Reizwirkung und Vermeidung seiner Ausfällung durch das Eiweiß der Organe wesentlich vervollkommneten. Das gleichem Zwecke gegen Gonorrhoe dienende Sandelöl wurde durch seine Veresterung im Santhyl geschmacklich verbessert und im Carbaminsäureester als Allosan in fester Form geboten.

Hatte der große Erfolg des Aspirins noch zu einer ganzen Reihe von Salicylsäurederivaten angeregt, wie zu Mesotan, Vesipyrin, Spirosal, Novaspirin u. s. w., von denen einige der äußeren Medikation dienten, so hatte das Antipyrin das Pyramidon und Melubrin, beides Pyrazolonderivate, zur Folge. Dem Bedürfnis des Arztes nach einer Anzahl von Schlafmitteln behufs Abwechslung in der Verordnung entsprang der weitere Ausbau dieser Präparate, welcher im Veronal (Diäthylmalonylharnstoff) zu dem schönsten Erfolg führte. Ihm reihte sich noch das Baldrianpräparat Bromural und das ähnliche Adalin an.

Zur Bekämpfung der Gicht hatte man anfangs organische Basen wie Piperazin und Lysidin, ferner auch Säuren, wie die Chinasäure, als zweckmäßige Mittel benutzt, bis erst die neuere Zeit in der Phenyleinchroninsäure (Atophan) ein das Symptom der Gicht, die Harnsäure, und damit auch den Schmerz beeinflussendes Mittel kennen gelehrt hat.

Ihren höchsten Triumph sollte die Arzneimittelsynthese jedoch erst in der sog. Chémothérapie feiern. Die Schaffung wirklicher Heilmittel, die nicht nur die Symptome, sondern die Krankheitsursache beseitigen, wie dies beim Chinin durch Tötung der Parasiten im Organismus der Fall ist, zeigte EHRLICH im Salvarsan, dem vorläufigen Endprodukt der organischen Arsentherapie, wodurch manche unheilbare

Spirochätenkrankheit radikal beseitigt und ausgerottet wurde. Mit ihr begann eine neue bahnbrechende Epoche der synthetischen Arzneimittelchemie, die für die Zukunft noch viel erhellen läßt.

Die synthetischen Arzneimittel sind fast ausschließlich Produkte der deutschen Industrie. Ihre rasche Entwicklung kommt am klarsten in unseren Pharmakopöen und Arzneitaxen zum Ausdruck. Enthielt die im Jahre 1872 erschienene Pharm. Germ. I unter ihren 17 organisch-chemischen Individuen nur 15 pflanzliche Arzneimittel, so waren i. J. 1910 unter 95 Präparaten schon 65 synthetische. Ferner umfaßte die Kgl. preussische Arzneitaxe vom Jahre 1891 nur 136 organisch-chemische Verbindungen; in der deutschen Arzneitaxe vom Jahre 1912 ist ihre Zahl schon auf 284 gewachsen.

### Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung.

Wie schon durch die vielfach rein austauschenden Namen der Alkaloide und Gifteimittel unter mehr oder weniger geschmackvollen Bezeichnungen die Zahl der Mittel unübersehbar vergrößert wurde, so führte auch die vorliegende Bearbeitungsart dieses Gebietes durch Schaffung zahlreicher Analogieprodukte der therapeutisch wertvollen synthetischen Mittel zu einer so großen Überproduktion, daß auch der Fachmann die nach Tausenden zählende Menge kaum zu überblicken vermag. Trotzdem hatte dieser Mißstand seine gute Seite, denn eine große Zahl der ansich überflüssigen Mittel wurde zu wertvollen Hilfsmitteln für den Ausbau eines neu entstandenen Teiles der Pharmakologie, der Lehre vom Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer, bzw. pharmakologischer Wirkung.

Zwar zeigte sich die überraschende Tatsache, daß oft chemisch ganz verschiedenen Substanzen eine gleichartige therapeutische Wirkung zukam, wie beim Phenacetin und Antipyrin, jedoch beobachtete man andererseits an den vielen Derivaten wirkungsvoller Arzneimittel, daß ähnlich der Übereinstimmung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder homologer Reihen ihnen auch fast gesetzmäßig zu nennende Beziehungen in ihrem pharmakologischen Verhalten eigen waren.

Die meisten Alkaloide zeigen mit steigendem Molekulargewicht eine Zunahme der Eigenschaften der Gruppe, in anderen wieder Abnahme. Dasselbe beobachtete man beim I. in den Alkylgruppen der gleichen homologen Reihe in das gleiche Molekül einer pharmakologisch wirksamen Substanz. Hier ist aber die Verbindung beim Vorhandensein einer Aminogruppe in dem Kerne nicht immer, wenn ein basischen Säure die Auslösung der lokalanaesthetischen Wirkung gegeben ist, sondern nur, wenn die basische Substanz selbst die Wirkung bewirkt, wie bei den Alkaloiden durch die basische Reaktion. Doppelte Bindung erhöhte in der Regel die Giftwirkung, dabei scheint die doppelte Bindung zu bestehen in einem geringeren Effekt hervorzurufen als in offener Kette. Deutlich tritt auch ein Einfluß der pharmakologischen Beziehung der aliphatischen von den aromatischen Verbindungen hervor. Der Eintritt verschiedener Gruppen. Die Halogenisierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bewirkt eine Steigerung der hypnotischen Wirkung hervor; in den aromatischen Phenolen wird die Desinfektionswirkung auf diese Weise erreicht, während der Eintritt von Halogenen bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur eine Zunahme bewirkt. Die Einführung von Hydroxyl- in die aromatischen Kohlenwasserstoffe bewirkt im Gegensatz zu der Einführung kettengestreckter dieser Stoffe einen nur geringen Einfluß auf solche Gruppen, die durch sie in den aromatischen Alkaloiden die therapeutische Wirkung der Gruppe bewirken.

Die Einführung in den Kern der Phenole bewirkt zwar eine ausgesprochene Wirkung, welche nicht nur bei dem Eintritt in die Gruppe im Wasser, sondern auch durch Eintritt von Alkylgruppen, Einwirkung oder Sättigung der Gruppe zu einer weiteren Steigerung der Wirkung der Phenole abgeschwächt.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen eine Zunahme der Wirkung auf die Gruppe mit der Einführung von Alkylgruppen, während von Hydroxygruppen nur ein geringer Einfluß zu bemerken ist. Die Einführung von Hydroxygruppen in die aromatischen Kohlenwasserstoffe dienen (Purgen) dienen. Alkylierung und Acidierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bewirkt eine Zunahme der Wirkung der Gruppe, während die Einführung von Hydroxygruppen in die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Abnahme der Wirkung bewirkt.

nützlich regenerieren und so die Substanz vielfach erst im Darm spalten (Tannalbin, Aspirin u. a.). Saliner, aber doch nur in vereinzelten Fällen, hat die Alkylierung, wie bei Resorcin-dimethyläther den gegenteiligen Effekt.

Das Ammoniak weist außer seiner Reiz- und Ätzwirkung eine heftige Krampfwirkung auf, welche durch Eintritt von Alkyl verstärkt, aber durch Säureester abgeschwächt wird. Die Aminosäuren der aliphatischen Reihe sind wirkungslos; erst in den höheren Gliedern dienen sie verkuppelt als Eiweißbausteine. Die Paarung des Ammoniakrestes mit den Radikalen der für sich krampferregenden aromatischen Kohlenwasserstoffe löst bei gleichzeitiger Bindung des entstandenen Anilins an ein Säureradikal vor allem auch eine antifebrile Wirkung aus, die im Antifebrin und Phenacetin zum Ausdruck kommt; dabei muß die Aminogruppe direkt am Kerne sitzen, denn das Benzylamin besitzt diese Eigenschaft nur wenig.

Die basischen Triphenylmethanfarbstoffe verstärken durch den Eintritt von Alkylen am Stickstoff ihre trypanocide Wirkung. Die Hydrierung der Basen erhöht ihre Wirkung, und der Übergang der 3- zu den 5wertigen Ammoniumbasen führt zur Lähmung der motorischen Nervenenden, die man als Curarewirkung (nach dem Pfeilgift) bezeichnet; sie zeigt sich auch bei den Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumbasen.

Die von E. FISCHER und v. MEHRING (Therapie d. Gegenw. 1903, 97) über dialkylierte Säuren, und deren Derivate geführten Untersuchungen lieferten einen lehrreichen Beitrag bezüglich des Einflusses der Zahl der Alkylgruppen und ihrer Größe auf die narkotische Wirkung. Die Schlafwirkung trat erst ein nach Einführung der Harnstoffgruppe und wurde stärker bei cyclischer Anordnung dieser Gruppe.

Auch unter den Alkaloiden zeigte sich bei Ähnlichkeit der Konstitution bzw. Isomerie öfter gleiche Wirkung; Beispiele hierfür sind die harntreibende Wirkung der Xanthine, ferner die Übereinstimmung des dem Cocain chemisch verwandten Atropins in der zuerst erregenden, dann lähmenden Wirkung auf das zentrale Nervensystem. Beispiele für die Änderung der Wirkung durch Eintritt von Alkylgruppen in das Molekül weisen ferner die Morphinderivate auf.

Von Interesse war auch die Untersuchung der Abkömmlinge des Pyrazolons, der Stammsubstanz des Antipyrens. Hatten die mehrjährigen Bemühungen zur Vervollkommnung dieses Präparates zum Pyramidon oder 4-Dimethyl-aminoantipyrin und zuletzt zum Melubrin oder 1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon-4-aminomethan-sulfosäuren Natrium geführt, so wiesen doch die langjährigen systematischen Bearbeitungen der Pyrazolonderivate seitens der *M. L. B.* und die pharmakologische Prüfung der Derivate durch BIBERFELD (Z. f. pharm. exp. Path. u. Ther. 5, 28, [1909]) schätzenswerte Bereicherungen für diesen Gegenstand auf. In noch größerem Maße wurden unsere diesbezüglichen Kenntnisse aber durch das umfassende planmäßige Studium der organischen Arsenverbindungen gefördert, welches uns das Salvarsan bescherte und in der Gegenwart noch fort dauert.

Wenn es nun auch nicht wahrscheinlich ist, daß jemals die Zeit kommen wird, in der wir allgemein imstande sein werden, aus der Konstitution einer organischen Verbindung heraus ihre Wirkung vorauszusagen, so werden wir doch immer mehr in die Materie einzudringen streben, um diesem Ideale näher zu kommen.

### Spezieller Teil.

**Antipyretica:** Antipyrin, Phenyldimethylpyrazolon, wird nach dem *D. R. P.* 26420 [1883] von *M. L. B.* (seit 1898 erloschen) hergestellt. (Über Einzelheiten s. Antipyrin.)

Dieses von FILEHNE pharmakologisch und klinisch untersuchte Mittel (Z. f. klin. Med. 7, H 6) hat MERKEL in Nürnberg zuerst an einer großen Zahl von Kranken geprüft. Außer gegen Fieber wird es bei Neuralgie, zum Krampf- und Blutstillen, ferner bei Krankheiten in den Urogenitalaffektionen, auch gegen Asthma und Keuchhusten in Tagesdosen von 5–6 g für Erwachsene benutzt. Das in 2 T. Wasser lösliche, farblose Pulver gibt selbst in 1%iger Lösung mit 1 Tropfen Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Fiebertemperatur der Kranken wird prompt zu einer normalen gebracht, die Wirkungsdauer beträgt 8–20 Stunden; im Organismus scheidet sich das Antipyrin in Form einer gepaarten Glykuronsäure aus. Schon nach 1 Stunde der Einnahme ist es im Harn nachweisbar. Der Preis des Mittels betrug anfangs einige 100 Mk. pro Kilogramm, heute beträgt er für nicht wortgeschützte Präparate nur ca. 16 Mk., Original-Löwenmarke (*M. L. B.*) ist jedoch noch höher im Preise.

Der große materielle Erfolg des Antipyrens, der sich durch den außerordentlich großen Verbrauch des Mittels vom Beginn an äußerte, reizte nicht nur zu Bemühungen bezüglich der Erkenntnis der Beziehungen seiner Wirkung zur Konstitution, sondern auch zum Suchen nach neuen Methoden zu seiner Darstellung sowie einer Reihe verwandter oder analoger Körper.

Zunächst gewann nur das salicylsäure Antipyrin oder Salipyrin Bedeutung, ferner das mandelsäure Antipyrin oder Tussol und das Migränin, ein aus Antipyrin, Citronensäure und Coffein zusammengesetztes Mittel.

Das von MOSENGEIL (D. Med.-Z. 1893, 98) eingeführte Salipyrin (s. d.) erwies sich als Specieum gegen Influenza und leistete auch bei Rheumatismus gute Dienste. Tussol, von RIHN 1891 eingeführt, hat sich als Mittel gegen Keuchhusten und

das von OVERLACH 1893 empfohlene Migränin bei schwersten Fällen der Migräne und Neurasthenie sehr bewährt.

Durch Substitution eines Wasserstoffes der Methylengruppe des Antipyrinmoleküls durch eine dimethylierte Aminogruppe gelang es STÖZ 1893, in dem Pyramidon oder Phenyl-dimethyl-dimethylamino-pyrazolon (s. d.) ein verbessertes Antipyrin herzustellen.

Die Wirkung dieses Präparats ist prinzipiell die gleiche wie die des Antipyrins, jedoch mit den Vorzügen, daß sie langsamer beginnt, dafür aber auch länger anhält und 3–4mal so stark ist. Außerdem übt es keinen schädigenden Einfluß bei herzkranken Personen aus, wie auch dies dem Antipyrin öfter gerügt hat. Da es im Vergleich zu dem Antipyrin in geringeren Dosen von nur 0,3–0,5 g gegeben wird, so greift es auch den Magen weniger an. Über dieses ebenfalls von FILEHNE (Berl. Arb. R. 1896/10) zuerst pharmakologisch genau untersuchte Fiebermittel haben dann weiter BOHN (1897) sowie LEHMANN noch viele andere berichtet. Außer seiner großenhaltigen Potenz für Antipyrin ist es auch ein Mittel gegen Typhus gewesen. Bei starker Zersetzung seiner Kapseln hat jedoch das Antipyrinderivat vielfach verdrängt, auch ein salzartiges und anverwandtes Salz wird benutzt. Als jüngerer Antipyrinderivat trat erst jetzt das Melubrin (s. d.) oder phenyldimethyl-5-pyrazolon-4-aminomethan-sulfonsäure Natrium hinzu, welches durch die Wirkung von Formaldehydbehandlung auf das betreffende Pyrazonderivat von M. I. B. hergestellt wird und bereits von COHEN (Munch. Med. W. 1912) geprüft worden ist. Es bewährte sich bereits als antifebriles und antineuralgisches Mittel, das auch bei Ischias günstig wirkte. Herausgehoben ist eine noch seine für Pyrazolderivate ungewöhnliche Indikation gegen Gichtkranke. Über das Mittel ist trotz seiner Jugend schon eine verhältnismäßig große Literatur erschienen, welche seine Güte hervorhebt.

Nächst den Pyrazolonderivaten sind es die Abkömmlinge des Acetanilids, welche für die weiteren Fortschritte der synthetischen Arzneimittelindustrie von Bedeutung geworden ist. Nachdem durch die Untersuchungen von SCHMIEDEBERG bekannt geworden war, daß Anilin im Organismus in der Weise eine Entgiftung erfährt, daß es zum p-Aminophenol oxydiert wird, wurde diese Beobachtung zur Synthese verschiedener p-Aminophenolderivate benutzt, von denen das von HINSBURG dargestellte und von KAST in seinem antifebrilen Verhalten erkannte Phenacetin (s. d.) das wichtigste geworden ist.

In Dosen von 0,5 g ist Phenacetin ein gutes Antipyreticum, in solchen von 1 g ein vortreffliches schmerzstillendes Mittel, das vor dem Antipyrin den Vorzug besitzt, weniger das Herz zu ältieren und auch die beim Gebrauch des Antifebrils leicht auftretende Veränderung des Blutes (Metamorphose) erst in Gaben von mehreren Gramm erzeugt. Das in Deutschland nicht patentierte, sondern nur vorgeschützte Präparat erzielte bald einen sehr großen Verbrauch, und nur durch Preisverminderungen war es möglich, den bald von vielen einschlägigen Fabriken aufgenommenen Artikel vor allzu niedrigem Verkaufspreise zu bewahren.

Es trat nun noch eine ganze Reihe von p-Phenetidinderivaten auf, in welche als Ersatz für die Acetylgruppe eine andere Säure oder sonstige Gruppe eingetreten war. Meist standen diese Präparate dem Phenacetin nach oder aber waren bei gleichen Eigenschaften teurer. Von diesen hat sich nur das Lactyl-p-phenetidin oder Lactophenin (s. d.) eingebürgert, das durch direktes Erhitzen von möglichst starker Milchsäure mit p-Phenetidin bis ca. 180° erhalten wird.

Es wirkt als promptes Fiebermittel, das gleichzeitig sedative Wirkung erzeugt. Zur Vermeidung von Ikterus darf es besonders bei Ischias nicht lange Zeit hindurch verabreicht werden. Unter den wissenschaftlichen Namen haben nur die Firmen M. I. B. und Boehringer das Recht, das Präparat abzugeben; die Darstellungspatente sind erloschen.

So groß demnach die Anzahl der neuen Antipyretica auch geworden ist, so fehlt es doch noch an einem Ersatzpräparat für das am meisten angewandte, von der Natur gelieferte Fiebermittel Chinin, das gleichzeitig in seiner Wirkung gegen Malaria als ein wirkliches Heilmittel gilt. Unsere Kenntnisse vom Chininmolekül, wonach es den p-Methoxychinolinrest sowie den Loiponrest enthält, haben verschiedene Versuche am Chininmolekül selbst entstehen lassen. Man ersetzte die Methoxygruppe durch die Äthoxy-, Propyloxy- und Amyloxy-Gruppe, wobei GRIMAUD und ARMAND vom entmethylierten Chinin, dem Cuprein, ausgingen. Die so erhaltenen Chinaethylin, Chinpropylin, Chinamylin wirkten intensiver antifebril als das Chinin, aber auch toxischer.

Von praktischem Werte sind bis jetzt besonders die Kohlensäureester des Chinins geworden, das Aristochin und Euchinin, welche vor den bitteren Chininsalzen den Vorzug völliger Geschmacklosigkeit besitzen.

Das Euchinin (Äthylkohlen säure ester des Chinins [s. d.]) wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Chinin erhalten (*Zimmer, D. R. P. 91370 [1897]*). Es hat sich bei Keuchhusten besonders bewährt.

Durch einen über 90% betragenden Chiningehalt zeichnet sich das Aristochin (Dichininkohlensäure ester) aus, das man nach *D. R. P. 134307* und *134308* durch Erhitzen von Chinin mit Phenolcarbonat oder durch Einwirkung von Phosgen auf Chinin erhält. Beide Präparate haben wohl hauptsächlich infolge ihrer Geschmacklosigkeit besonders in die Kinderpraxis Eingang gefunden, jedoch vermochten beide ebenso wenig wie die noch sonst dargestellten Chininderivate der Muttersubstanz in ihrer Wirkung gegen Malaria gleichzukommen.

In neuester Zeit hat man außer einem Glykolsäure ester des Chinins, dem Insipin, besonders auch noch hydrierte Chininbasen dargestellt. Da nach der Beobachtung von *BACHEM* die hydrierten Basen, das Hydrochinin, Hydrochlorisochinin u. a. stärker auf die Malariaparasiten wirken als das Chinin selbst, so haben *Zimmer* diese Basen ebenfalls als solche und in Form ihrer Ester mit Kohlensäure und organischen Säuren ähnlich wie beim Euchinin u. s. w. eingeführt. Es liegen aber noch zu wenig Erfahrungen über diese Produkte vor, so daß sich ihr Wert noch nicht ermessen läßt.

Im Anschluß hieran seien die weiteren Alkaloide selbst betrachtet.

**Alkaloide.** Die schnelle und prompte Wirkung der Alkaloide in schon sehr kleinen Dosen war wohl der Grund, daß diese pharmakologisch interessantesten und wichtigsten Substanzen auch in den Arbeiten der synthetisch tätigen Chemiker, ebenso wie bei den Pharmakologen von jeher eine bedeutende Rolle eingenommen haben. Dieses Streben bekundete sich auch hier in der Einführung bestimmter Gruppen in das Molekül oder durch Verschließung oder Öffnen bestimmter Seitenketten, um Veränderungen in der Wirkung hervorzurufen. Oder man versuchte auch, bestimmte schädliche oder unangenehme Eigenschaften des Geschmackes wie beim Chinin durch Darstellung von Salzen und Veresterung auszuschalten, ohne daß dabei die Grundwirkung des Alkaloides in irgend einer Weise verändert wurde. In einigen Fällen ist es auch gelungen, das Alkaloid selbst auf synthetischem Wege darzustellen (s. auch Alkaloide).

**Lokalanaesthetica.** Das erste therapeutisch wertvolle Alkaloid, welches auf synthetischem Wege hergestellt werden konnte, obschon die Synthese nicht zur praktischen Umwertung führte, war das von *WILSTÄTTER* in seiner Konstitution erkannte Cocain (s. d.), das sich in seinem Bau mit dem Atropin verwandt zeigte. In der mit der Bezeichnung Ecgonin belegten Grundsubstanz tritt ein Benzoylrest in die Hydroxylgruppe ein, und die Carboxylgruppe wird mit Methylalkohol verestert. Dieses zuerst als starkes Excitans von den Eingeborenen Südamerikas durch Kauen der Blätter der Cocapflanze benutzte Mittel erlangte erst Bedeutung in der Medizin, seit der Wiener Arzt *KOLLER* seine lokalanaesthetische Wirkung erkannt hatte.

Sein anfänglich sehr hoher Preis (der 1885 noch 13000 Mk. pro Kilogramm betrug, sich bis 1886 aber schon auf 2800 Mk. ermäßigte, sank 1906 auf 450 Mk., während es heute nur noch ca. 230 Mk. kostet) regte im Verein mit seiner Giftigkeit besonders zur Schaffung eines geeigneten Cocainersatzes an. Es folgte ihm zunächst 1891 das von *GIESSE* in einer japanischen Cocapflanze aufgefundene Tropacocain, das sich in seiner chemischen Konstitution vom Cocain durch das Fehlen von Alkohol bei der Verseifung unterschied und, obschon etwas weniger giftig, dem Cocain nicht nur in der Stärke der Anaesthetie, sondern vor allem der Anforderung nach einem billigeren Ersatz durchaus nicht entsprach, da es noch teurer war als dieses.

1896 traten in den Eucainen von *Schering* die ersten synthetischen Ersatzpräparate auf. Das nach *D. R. P.* 90245 zunächst dargestellte wurde aus dem Triacetonamin (aus Aceton und Ammoniak) von *Müllmann* erhalten, indem dieses durch Addition von Cyanwasserstoff in sein Cyanhydrin übergeführt, letzteres zur Oxymethylpiperidin-carbonsäure verseift und dann diester benzyliert und methyliert wurde. Es entsteht demnach das Chlorhydrat des Benzoyl-methyl-terramethyl- $\gamma$ -oxypiperidin-carbonsäure-methylesters.

Dieses wegen seiner Reizwirkung und Hyperämie der Gewebe verursachenden Eigenschaft heute kaum noch benutzte Mittel erhielt bald durch die gleiche Firma im Eucain  $\beta$  von *Vinci*, dem Benzylester des Vinylacetonalkamins oder  $\alpha$ -Benzoyl des Trimethyl- $\gamma$ -oxypiperidins einen Nachfolger. Trotz des Vorzuges geringerer Giftigkeit und der Abschwächung der Nachteile der vorhergehenden Verbindung hat man auch gegen dieses Eucain den Vorwurf erhoben, daß es bei seiner Verwendung zu den Operationen der Augenheilkunde Nachblutungen und Schmerz bei der Injektion erzeuge. Auch war das anfanglich auf den Markt gebrachte salzsaure Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit für manche Zwecke unverwertbar, ein Übelstand, den das 1904 nachfolgende Lactat allerdings nicht mehr besaß. Heute jedoch findet Eucain  $\beta$  infolge anderer vollkommenerer Mittel nur noch in der Infiltrationsanaesthesia, Zahnheilkunde und der Lumbalanaesthesia einige Anwendung.

Schon im Jahre 1897 brachten *M. L. B.* das salzsaure Salz des  $p$ -Diäthoxyäthylendiphenylamidins, das von *Tauber* durch Kondensation von Phenacetin und  $p$ -Phenetidin erhaltene Holocain, in den Handel. Mit diesem Mittel wich man zum ersten Male von der vermeintlichen Regel ab, daß die lokalanaesthetische Eigenschaft an die Veresterung mit Benzoesäure gebunden wäre. Holocain hatte die guten Eigenschaften starker Anaesthesia bei schnellem Eintritt derselben. Das salzsaure Salz löste sich jedoch zu wenig in Wasser und erwies sich als keineswegs ungütig. Heute ist es veraltet, findet aber in der Augenheilkunde noch seine Liebhaber.

Ein in seiner Konstitution ebenfalls die Veresterung mit Benzoesäure entbehrendes Mittel ist das Di- $p$ -anisyl-mono- $p$ -phenetylguanidin-chlorhydrat oder Acoïn von *Heyden* nach *D. R. P.* 104361 aus den thiocarbinsäuren Salzen oder Thioharnstoffen aromatischer Basen wie Aminophenol durch Entschwefelung erhalten. Es ist zwar wie alle seine synthetisch dargestellten Vorläufer im Gegensatze zum Cocain in Lösung haltbar, zeigt besonders eine sehr lange dauernde Anaesthesia und ist auch billig, hat jedoch den großen Nachteil zu ätzen, weshalb es dem Mittel niemals gelang, sich einzubürgern.

Bessere Lokalanaesthetica erhielt man erst, als man den Benzoesäureanteil als solchen oder mit Substituenten im Kerne wieder in das Molekül einführte. Die neue Beobachtung von *E. Fourneau* 1904, daß auch die aromatischen Ester aliphatischer tertiärer Aminoalkohole starke und brauchbare Anaesthetica liefern, veranlaßte Genannten zur Darstellung des Stovains, des Chlorhydrats des Dimethyl-amin- $p$ -benzoylpentanol.

Es wird aus dem Monochloraceton erhalten, nachdem dieses in das unsymmetrische Methyläthyläthylenchlorhydrin übergeführt ist, wird das Chlor durch die Dimethylaminogruppe ersetzt und die Hydroxylgruppe durch Benzoesäure verestert. Das Mittel wird wegen seiner geringen Giftigkeit und der Stärke seiner Anaesthesia noch heute viel benutzt, ja es diente dem Schöpfer der Rückenmarkanaesthesia *Bier* hierbei eine Zeitlang ausschließlich, wie dies jetzt noch in Frankreich der Fall ist. Jedoch ist es in der Augenheilkunde wegen Erzeugung von Mydriase und Akkommodationsstörungen unverwendbar, ferner wegen seiner sauren Reaktion leicht reizend, hiervon kommt es auch, daß durch die alkalischen Säfte die Base leicht ausfällt.

Ein vollständiges Analogon hinsichtlich der Konstitution und Darstellung ist das Alypin von *Bayer*, welches ein Jahr später aufkam. Das Ausgangsprodukt bildet das Dichloraceton, aus welchem mittels der GRIGNARDSchen Methode das Äthylidichlorhydrin entsteht. Beim Ersatz der Chloratome durch Dimethylaminreste resultiert das Tetramethyldiamino- $\beta$ -äthylglycerin, welches bei der Benzoylierung die Alypinbase liefert, deren salzsaures Salz das Alypin ist (Monochlorhydrat des Benzoyl-1,3-tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohols).

Alypin hat mit dem zuletzt genannten Mittel die Vorzüge ziemlich gemein, besitzt außerdem die günstige Eigenschaft neutraler Reaktion und übt keine nachteilige Nebenwirkung auf das Auge aus. Indessen fanden BRAUN (*D. med. W.* 1905, 1669) u. a. manchmal ausgesprochene Reizwirkung und Gewebeschädigung am Applikationsort.

Das vollkommenste der vorhandenen löslichen Lokalanaesthetica brachten *M. L. B.* in dem Novocain (s. d.) genannten p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol, bzw. seinem salzsauren Salz von EINHORN und UHLFELDER 1905 auf den Markt. Dieses durch Einwirkung von p-Nitrobenzoesäurechlorid oder -anhydrid auf Alkamin und nachherige Reduktion oder durch Einwirkung von Diäthylamin auf p-Aminobenzoesäurechloräthylester erhältliche Lokalanaestheticum wurde von BRAUN eingeführt und hat seitdem fast ausnahmslos nur Anhänger bei seinem Gebrauche gefunden. Ungiftigkeit, Reizlosigkeit und Haltbarkeit bei genügend großer Löslichkeit zeichnen dieses Mittel aus und bewirkten, daß es heute bereits das am meisten angewandte Cocainersatzmittel ist, welches das Cocain in der Lumbalanaesthesia und Zahnheilkunde vollständig verdrängt hat und überhaupt in allen denjenigen Fällen bereits an Stelle des Cocains benutzt wird, in welchen die Giftigkeit des letzteren leicht sich äußern kann, wie in der Zahnheilkunde, der Dermatologie, Urologie, Rückenmarkanaesthesia u. a.

Seit der Schaffung des Novocains hat bis jetzt eine weitere Einführung von lokalanaesthetischen Ersatzpräparaten nicht mehr stattgefunden, wenn auch die Arbeit auf diesem Gebiet keineswegs ruht und z. B. mit der weiteren Einführung einer Aminogruppe in den Benzolkern der Diaminobenzoylalkamine noch weitere derartig wirkende Substanzen geliefert hat.

Eine Erhöhung des praktischen Wertes erfuhren diese löslichen Lokalanaesthetica durch die gefäßverengend wirkenden Nebennierenpräparate, welche durch Erzeugung einer Blutleere die lokalanaesthetische Wirkung verstärken. Der Japaner TAKAMINE isolierte aus dem leicht veränderlichen Nebennierensaft ein krystallinisches, einheitliches Individuum, das Adrenalin (s. d.), das neben seiner vasokonstriktorischen Eigenschaft auch das stärkste blutstillende Mittel bildet. Nachdem von FÜRTH und FRIEDMANN seine Konstitution erkannt war, gelang es STOLTZ von *M. L. B.*, diese Nebennierensubstanz, das erste Alkaloid des Tierkörpers, aus dem Brenzcatechin synthetisch aufzubauen. Durch Chloroacetylchlorid wurde zunächst das Chloracetobrenzcatechin erhalten, das sich mit Methylamin und durch nachherige Reduktion mit Natriumamalgam zum Suprarenin umsetzte; diese Bezeichnung erhielt das synthetische Präparat. Die Nebennierenpräparate, von denen das natürliche auch noch die Benennungen Epinephrin, Renoform, Hemesin und Tonogen erhielt, kommen in meist 1%iger, mit einem Desinfiziens versetzter Lösung auf den Markt. Wenige Tropfen dieser Lösung als Zusatz zu derjenigen der löslichen Lokalanaesthetica üben die erwähnte Verstärkung aus. Das Suprarenin wird heute, besonders mit Novocain kombiniert, in der ganzen Chirurgie und vornehmlich auch in der Zahnheilkunde angewandt.

Von den bisher betrachteten eigentlichen Cocainersatzmitteln sind zu unterscheiden die unlöslichen Lokalanaesthetica, welche das Cocain nicht ersetzen können, da

sie auf Schleimhäuten infolge der Unlöslichkeit unverwendbar sind, es vielmehr in seiner Wirkung ergänzen. Bei weit größerer Ungiftigkeit als die vorher angeführten Mittel sind sie zur Schmerzstillung bei offenen Wunden, überhaupt freiliegenden Verwundungen, die bestgeeigneten Mittel und können außerdem innerlich bei Magenschmerzen sowie im Kehlkopf zur Insufflation benutzt werden. Der erste dieser Mittel war das Orthoform oder der p-Amino-m-oxybenzoesäuremethylester, welcher indessen bald durch sein Isomeres, das Orthoform-Neu oder den m-Amin-p-oxybenzoesäuremethylester (EINHORN, *D. R. P.* 97334 und 97335) ersetzt wurde. Diesem ersten wasserunlöslichen Anaestheticum von *M. L. B.* wandte sich nach Einführung durch Heinz, 1897, ein außerordentlich großes ärztliches Interesse zu. Da es aber bald unangenehme Nebenwirkungen in Form von Exanthemen u. s. w. zeigte, so suchte man nach vollkommeneren Präparaten. Im Äthylester der p-Aminobenzoesäure, dem Anaesthesin (RITSER) trat das zweite derartige Präparat der gleichen Firma auf, das bei stärkerer Anaesthetie diese Nachteile nicht besaß. Die Darstellung geschieht durch Veresterung der Nitrobenzoesäure und nachherige Reduktion. Zahlreiche weitere Synthesen ähnlicher Verbindungen von EINHORN u. a. unter Variation der aromatischen Säure und Veränderung der Stellung der Aminogruppe im Kern sowie weiterer Einführung von Hydroxylgruppen zeitigten kein vollkommeneres Mittel. Erst die umfassenden Synthesen ähnlicher Verbindungen unter Ersatz des Alkohols durch höhere Homologe, Isomere, oder durch die anaesthetisierend wirkenden aromatischen Alkohole Menihol, Guajacol seitens des Verfassers führten zu einem neuen, etwas stärkeren Anaestheticum, dem p-Aminobenzoesäurepropylester oder Propasin (LÜDERS) von FRITZSCHE & Co.

Morphin. Beschäftigt man sich mit der Feststellung der Konstitution des Morphins (s. auch dieses) schon seit einer Reihe von Jahren, ohne die Frage bis jetzt vollständig gelöst zu haben, so hat doch die länger bekannte Tatsache des Verhandelns von zwei Hydroxylgruppen im Morphinmolekül, eines alkoholischen und eines Phenyl-Hydroxyls, schon bald zu neuen therapeutisch benutzten Morphin-derivaten geführt, deren eines, das Codein, zusammen mit dem Morphin in dem noch mehrere einander nahestehende Alkaloide enthaltenden Opium vorkommt. Knoll war der erste, der im *D. R. P.* 39887 durch Einwirkung von methylschwefelsaurem Kalium auf Morphin die zuerst von GRIMAUX 1881 beobachtete Entstehung von Codein (s. d.) aus Morphin durch Methylierung technisch ausgestaltete, so daß dieses früher nur aus dem Opium isolierte und in diesem nur in einigen Zehnteln Prozent vorhandene Alkaloid nunmehr der Therapie in ausgedehnterem Maße zur Verfügung gestellt werden konnte.

Lange Zeit ist dieses Knollsche Verfahren das allein herrschende gewesen, trotzdem ander, wie das von v. PECHMANN, *Merck* u. a. hinzukamen. Wurden doch allmählich alle Alkylierungsverfahren zur Umwandlung von Morphin in Codein unter Patentschutz gestellt. Der Preis des Codeins, welcher Ende der Achtzigerjahre 300 Mk. pro Kilogramm war, betrug heute nur noch ca. den dritten Teil und schwankt nach den Tagespreisen des Morphins. Obgleich im Tierversuch giftiger als Morphin, zeigt sich das Codein beim Menschen viel weniger toxisch als seine Stammsubstanz; es hat eine Hauptwirkung als Sedativum bei Husten, Bronchitis und verwandten Krankheiten gefunden.

Die synthetischen Methoden zur Variation der Arzneimidelegenschaften durch Substituierung der H-Atome in den Hydroxylgruppen kommen besonders bei dem Morphin zum Ausdruck, denn gerade dieses Alkaloid bietet ein typisches Beispiel für die hierdurch bedingte Auslösung neuer und Couperung anderer Eigenschaften. Bayer brachte im Jahre 1898 unter der Handelsmarke Heroin das Diäcetylmorphin auf den Markt, das sich als freie Base wie auch als saures Salz beim Menschen nach den Erfahrungen hervorragender Kliniker, wie GRIENBERG u. a. als Beruhigungsmittel besonders bei Bronchitiden ausgezeichnet bewährte, trotzdem namhafte Pharma-

kologen, wie HARNACK und MAYOR, seine weit größere Giftigkeit im Tierversuch hervorhoben. Gleichzeitig hatte auch v. MERING (*Mercks Ber. ü. 1898*) eine ganze Reihe von anderen Derivaten des Morphins dargestellt, insbesondere Alkyl-, Mono- und Diacidylester, von denen sich schließlich der Morphinäthyläther, kurzweg Äthylmorphin genannt, auf Grund seiner pharmakologischen und physikalischen Eigenschaften in Form des salzsauren Salzes als das zur Aufnahme in den Arzneischatz geeignetste erwies. Dieses nach klinischer Prüfung durch SCHRÖDER und KÖRTE eingeführte schmerzstillende Präparat fand neben seinem Gebrauch als Morphinersatzmittel besonders auch in der Augenheilkunde als einziges Morphinpräparat Verwendung. Von den letztgenannten Abkömmlingen wurde noch auf Veranlassung v. MERINGS das Peronin oder salzsaure Benzylmorphin durch *Merck* eingeführt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit und seines brennenden Geschmacks gelang es aber diesem Präparat nicht, sich einzubürgern. In der neuesten Zeit hat man ähnlich wie beim Chinin noch das Prinzip der Hydrierung auf das Codein im Paracodin angewandt. Über den Wert des so erhaltenen Mittels liegen jedoch noch keine genügenden Erfahrungen vor.

Eine weitere Arbeitsrichtung, speziell bei den Opiumalkaloiden, besteht seit kurzem in der Kombination von zweien oder noch mehreren. Ein solches erwähnenswertes Präparat ist das Narcophin von *Boehringer*, das je 1 Mol. Morphin und Narkotin an die zweibasische Mekonsäure gebunden enthält.

Ein völlig verändertes Opiumalkaloid ist indessen durch Oxydation von Narkotin erhalten worden, wobei eine als Cotarnin bezeichnete Base als Spaltungsprodukt entsteht, deren salzsaures Salz unter dem Namen Stypticin und deren phthalsaures Salz als Styptol beliebte Blutstillungsmittel geworden sind.

In naher Beziehung zu diesem Blutstillungsmittel in seiner Wirkung und seiner Konstitution steht das seit längerer Zeit schon als Hämostaticum angewandte Alkaloid Hydrastinin, das Oxydationsprodukt des Hydrastins, das in der kanadischen Gelbwurzel enthalten ist und als Methoxynarkotin aufgefaßt werden kann. Die Synthese des letzteren ist gleichzeitig wie diejenige des Cotarnins erst 1911 DECKER gelungen. Es wird nach dem *D. R. P.* 234850 aus dem Homopiperonylamin hergestellt, indem dieses in 6,7-Methyldioxy-3,4-dihydroisochinolin verwandelt wird, das dann weiter durch Behandlung mit Methyljodid das Jodhydrat des Hydrastinins liefert. Auf analoge Weise wie dieses jetzt von *Bayer* fabrizierte Hydrastinin stellte DECKER das Cotarnin aus dem Myristin, einem Bestandteil des Dill-, Petersilien- und Muskatnußöls ebenfalls vermittle der Formylverbindung dar. Das zunächst erhaltene Formylhomomyristinylamin liefert wie oben mit Methylchlorid das salzsaure Cotarnin.

Noch jüngeren Datums sind die von BARGER und DALE im Mutterkornextrakt unter anderen aufgefundenen Basen p-Oxyphenyläthylamin  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  und  $\beta$ -Imidazolyläthylamin, welche teilweise einzeln als Blutstillungsmittel, teilweise vereint unter der Bezeichnung Systogen, Tyramine, Tenosin (*Bayer*) Verwendung finden. Beide Präparate, von denen das erstere durch eine ganze Reihe von Patenten geschützt wurde (*D. R. P.* 243545, 244321 u. a.), werden jetzt wohl ausschließlich synthetisch dargestellt. Von Interesse ist, daß diese Basen auch aus zwei Eiweißspaltprodukten, dem Tyrosin und Histidin, erhalten werden können. Das erstere bildet durch Abspaltung der Carboxylgruppe p-Oxyphenyläthylamin, das letztere Imidazolyläthylamin. Dieses erhielt den Handelsnamen Imido.

Einen der schönsten Erfolge der Alkaloidsynthesen hat die pharmazeutische Chemie bei den diuretisch wirkenden Xanthinbasen zu verzeichnen. Auf Grund

langjähriger Arbeiten auf dem Pflanzgebiete gelang E. Fischer die Synthese der methylierten Xanthinbasen, des Theobromins, Coffeins und Theophyllins, welche therapeutisch wichtige Alkaloide repräsentieren.

Fast noch wichtiger als diese von den Purinen ausgehende Synthese von Fischer und Ach wurde die kurz darauf von W. Traube gefundene, welche von den einfachsten Grundstoffen ausging. Traube kondensierte zunächst Cyansäure mit Dimethylharnstoff zu 1,3-Dimethylamino-2,6-dioxy-pyrimidin; dieses lieferte mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung, die durch Reduktion mit Schwefelammonium in das 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin übergeführt wird. Auf diese Verbindung läßt man Ameisensäure bei höherer Temperatur einwirken, worauf unter Anlagerung dieser Säure bei Austritt von Wasser das eine der drei isomeren Dimethylxanthine entsteht. Diese Synthese wurde besonders für das eine Xanthinderivat, das Theophyllin, von Bedeutung, da dieses bisher nur in kleinsten Mengen aus dem Tee isolierte und deshalb teure Alkaloid nun preiswerter und leichter zugänglich wurde. Als Theobrom brachte es Bayer auf den Markt, von Boehringer wird es nach der Fischer-Ach'schen Synthese unter seinem Alkaloidnamen Theophyllin eingeführt.

Für das zwar weniger starke, aber nachhaltiger und mit weniger Nebenerscheinungen wirkende Diureticum Theobromin besaß diese Synthese keinen praktischen Wert, da die Darstellung des letzteren aus den Cacaoschalen heute noch immer rationeller ist. Beide Alkaloide, an sich unlöslich, werden in Form von Doppelsalzen ihrer Natriumverbindung mit organischen Salzen verwendet, von denen das mit Natriumsalicylat als Diuretin das bekannteste ist.

**Antiseptica und Desinfektionsmittel.** Schon bald nach Beginn der Arzneimittelsynthese wurde die von Kolbe (A. 113, 115 [1860] und 115, 201 [1860]) aus Phenolalkali mittels Kohlensäure hergestellte o-Oxybenzoesäure (D. R. P. 420), nach ihrem natürlichen Vorkommen in den Weiden Salicylsäure genannt, 1880 zur Einführung als Antisepticum empfohlen. Schmidt vervollkommnete diese Synthese nach D. R. P. 29959 durch Arbeiten unter Druck.

Anfangs wurde die Salicylsäure nur durch die Fabrik von Heyden, Besitzerin des Kolbe'schen Patents, hergestellt. Die Fabrikation nahm bald einen bedeutenden Umfang an, besonders als Stroker die wichtige Beobachtung machte, daß diese organische Säure beim akuten Gelenkrheumatismus spezifische Wirkung besitze. Schnell verbreitete sich nun dieses meist als Natriumsalz benutzte spezifische Mittel gegen eine so allgemein verbreitete Krankheit wie Rheumatismus über die ganze Welt, und der Verbrauch stieg so schnell, daß mit dem Tage des Erlöschens des Patents 1891 neue Fabriken auftraten, welche diesen Artikel zum Teil in Mengen von einigen 100 kg pro Tag fabrizierten. Der Preis wurde damals noch durch Konvention auf 10–12 Mk. pro Kilogramm gehalten, ist aber heute allmählich auf ca. Mk. 2,50 gefallen.

Die Anwendung der freien Säure und auch ihres Natriumsalzes hatte die Unannehmlichkeit, den Magen zu belästigen, was 1886 zum ersten Male zur Einführung des Veresterungsprinzips in die Arzneimittelsynthese zwecks Darstellung des Salicylsäurephenylesters (Salol) Veranlassung gab. Durch die Bindung der therapeutisch wirksamen Säure an einen Alkohol oder an Phenol kam diese erst im esterspaltenden Darm zur Reaktion. Nach diesem Beispiel wurde nun eine große Menge von Estern der in Rede stehenden Säure dargestellt, vornehmlich um das Salol, dem nachteilige toxische Nebenwirkungen zugeschrieben wurden, zu vervollkommen. Von diesen seien folgende genannt: Das Salophen (Acetyl-p-aminophenol-salicylsäureester), das Benzosalin (Benzoylsalicylsäureester), das Vestipyrin (Acetylsalicylsäurephenylester), Diplosal (Salicylo-Salicylsäure) u. a.

Bald trat an die Seite dieser innerlich verabreichten Präparate eine Reihe von solchen flüssigen, welche der percutanen Einwirkung dienen sollten. Salicylsäure-

derivate, die ohne Reizung der Epidermis und Erzeugung von Exanthenen im innern Organismus wirken sollten. Wenn man vom Gaultherinöl (Salicylsäuremethylester) absieht, war das erste dieser percutan applicierten Salicylsäurederivate das Mesotan (s. d.) (Salicylsäuremethoxymethylester von EICHENGRÜN), das durch Einwirkung von Halogenmethylalkyläther oder Halogendialkyläther auf die Salze der Salicylsäure nach *D. R. P.* 137585 erhalten wird. Diesem von FLORET eingeführten und von *Bayer* fabrizierten Präparat folgten außer dem Spirosal der gleichen Firma nun bald das Protosal oder der Glycerinformalester von *Schering*, das Salen der *Ciba*, ein Gemisch gleicher Teile von Methyl- und Aethylglykolsäureester, der Salit oder Borneolsalicylsäureester von *Heyden* und als Salokreol der Kreosotester der gleichen Firma.

Einer der größten praktischen Erfolge, welcher bis jetzt mit den synthetischen Arzneimitteln erreicht wurde, gelang durch die Einführung des Aspirins, der Acetylsalicylsäure (s. d.), durch WITTHAUER im Jahre 1899. Dieses, ein weißes, schwach säuerlich schmeckende Krystalle bildende Pulver dient ausschließlich der inneren Medikation; über die Darstellung der Acetylsalicylsäure s. diese.

Die ungeheuer schnelle Verbreitung dieses Mittels, das unter seinem Wortschutz Aspirin bald allgemein im Volksmunde bekannt war, bewirkte, daß die Eigentümer des Wortzeichens (*Bayer*) bald eine einige 100 kg pro Tag betragende Fabrikation aufweisen konnten, da die Verordnung der Salicylsäure als solcher oder in Form ihres Salzes seitdem sich auf ein Minimum reduzierte, soweit sie zu therapeutischen Zwecken benutzt wurde. Trotzdem die Acetylgruppe im Organismus vollständig abgespalten wird, tritt beim Aspirin nicht nur die Salicylsäurewirkung, sondern merkwürdigerweise in geringer Dosis auch eine antipyretische, ja fast narkotische auf. Auf Grund dieser Eigenschaften ist das Aspirin populär geworden; vielfach wird es mit seiner den Ärzten bekannten, chemischen Bezeichnung Acetylsalicylsäure verordnet, ist aber auch im freien Handverkauf erhältlich. Der saure Geschmack und die immerhin leichte Zersetzlichkeit hat zur Erzeugung von Ersatzmitteln des Aspirins angeregt, wie z. B. dem Novaspirin, die aber im Verhältnis zum Aspirin noch keinen großen Platz auf dem Markt erzielt haben. Auch hat man in jüngster Zeit Salze des Aspirins, wie das Natrium- (Hydropyrin) und Calciumsalz (Calmopyrin), dargestellt und in den Handel gebracht.

Von den einfacheren Abkömmlingen des Phenols bzw. der Carbolsäure, deren Desinfektionskraft durch den Eintritt von Methylgruppen in den Kern, wie bei den Kresolen (Lysol), erhöht wird, ist besonders das gegen Tuberkulose benutzte Guajacol (s. d.) erwähnenswert. Im Buchenholzteer vorkommend, wird es jetzt noch preiswerter synthetisch aus dem Anisidin durch Diazotierung und nachheriges Verkochen erhalten. Wegen seiner innerlich ätzenden Eigenschaft hat man auch vom Guajacol Ester, wie das Duotal (Guajacolcarbonat), Benzosol oder Benzoylguajacol und auch die Sulfosäure im Thiocol dargestellt, welche nicht nur die Geschmacksnerven, sondern auch den Magen weniger reizen; von diesen haben sich allerdings die unlöslichen, durch Veresterung des Hydroxyls entstandenen, als die wirkungsvolleren gegenüber den im Kern substituierten erwiesen. Die gleichen Verbindungen werden auch vom Buchenholzkreosot selbst dargestellt.

Die stark antiseptische Eigenschaft einer anderen aromatischen Verbindung, des Chinolins, wird praktisch benutzt im Chinosol, welches durch Hydroxylierung und Herstellung des schwefelsauren Salzes erhalten wird und ein beliebtes, weit verbreitetes Desinfektionsmittel geworden ist.

Eine überaus rege Arbeitstätigkeit entfaltete die chemisch-pharmazeutische Industrie aber bei der Schaffung neuer Wundantiseptica und Streupulver, nachdem sich das Jodoform ausgezeichnet bewährt hatte. Diesem ersten vorzüglichen Trockenantisepticum und Wundstreupulver hatte neben einem unangenehmen Geruch vor allem eine von empfindlichen Personen schwer verträgliche Reizwirkung an, welche die Schaffung einwandfreier Präparate wünschenswert erscheinen ließ. Außer der Verbindung des Jodoforms mit Eiweiß (Jodoformogen) und Hexamethylenetetramin (Jodoformin), die unwesentlich blieben, traten andere jodhaltige aromatische Verbindungen, wie Aristol (Dijodthymol), Euphphen (Jodmethyl-o-kresoljodid), Jodol (Tetrajodpyrrol), Sozodol (dijodphenolsulfosaure Salze), Isoform (p-Jodanisol), Jodchloroxychinolin u. a., ferner auch noch solche auf, welche an Stelle des Jods Wismut, wie das Dermatol (basisch gallussaures Wismut), Xeroform (Tribromphenolwismut), Noviform (Tribrombrenzcatechinwismut) oder andere, welche, wie das Atröl (Wismutoxyjodidgallat), diese beiden Elemente gleichzeitig enthielten. Fast unüberschaubar ist die Zahl der hierher gehörigen Jodoformersatzmittel, die teilweise verschwunden sind oder nur noch vereinzelt benutzt werden.

Die Eigenschaft des freien Schwefels, beim Eintritt in organische Substanzen antiseptische, granulationbefördernde und resorptionbefördernde Wirkungen zu erzeugen, hatte die Darstellung von Sulfaminol, Thiuret zur Folge, welche jedoch, selbst mit Jod vereint, in ihrem praktischen Ergebnis keinen Fortschritt boten und sich deshalb nicht behaupten konnten. Hier war es das aus einem Naturprodukt, dem seit langer Zeit als Volksheilmittel in Tirol benutzten und durch trockene Destillation bituminöser Schiefer erhaltenen Öl, durch Sulfurierung gewonnene Ichthyol, welches eine bleibende Wertschätzung in den 15 Jahren seiner Existenz errungen hat und die Industrie zu einer großen Zahl von Ersatzmitteln, wie Thiol, Isarol etc., anregte, ohne indessen mit dem Erstlingspräparat gleichkommende oder gar bessere Präparate zu erhalten.

Das große Heer der Teerfarbstoffe ist auch in der Therapie nicht ganz unangewandt geblieben. Hatte man doch schon im Altertum den blauen Indigo zur Heilung von Wunden benutzt. Von den zahlreichen Farbstoffen, die untersucht wurden, sind nur wenige als geeignet gefunden worden. In erster Linie ist hier das von P. EHRLICH vorgeschlagene Methylenblau zu berücksichtigen, das nicht nur als Antisepticum, sondern mehr noch gegen Malaria, überhaupt außerordentlich vielseitig angewandt wurde; ferner ist zu erwähnen das Trypanrot (Benzidin-Farbstoff), das gegen Trypanosomen angewendet wird, und das in den letzten Jahren vorgeschlagene Scharlachrot (Azotoluol), das auch in Form seiner Acetylverbindung (Pellidol und Azodol) sich eingebürgert hat.

Eine umfangreiche, populär zu nennende Verbreitung erfuhr auf dem vorliegenden Gebiete der Formaldehyd (s. d.) wegen seiner stark antiseptischen und hartend wirkenden Eigenschaften. In einer großen Zahl von Fällen, wie z. B. bei dem Tannoform, Eugoform, Glutol, Amyloform u. s. w. trat er in feste Bindung mit dem Molekül und errang in dieser Form Bedeutung. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd entsteht Hexamethylenetetramin, das als Harnantisepticum unter dem Namen Urotropin und in Form von Derivaten, wie Helmitol (anhydromethylen-citronensaures Hexamethylenetetramin), Amphotropin (camphiersaures Hexamethylenetetramin), Borovertin (borsaures Hexamethylenetetramin) u. s. w. viel angewendet wird. Weit größer wurde aber die Verwendung von Formaldehyd durch seine allgemeine Benutzung zur Desinfektion der Wohnräume in Verbindung mit Wasserdampf. Der anfanglich nur mit Hilfe besonderer Apparate bewirkten

Desinfektion reichte sich für mobile Zwecke die apparatlose an, welche im Autanverfahren (EICHENGRÜN) zum ersten Mal zum Ausdruck kam. Im letzteren wird der Formaldehyd aus Paraformaldehyd zusammen mit Wasserdampf durch Bariumsuperoxyd entwickelt. Andere Verfahren benutzen an Stelle des Superoxyds andere Oxydationsmittel, wie das Kaliumpermanganat (s. auch Desinfektion).

Dieser Gruppe von Arzneimitteln kann man auch das wegen seiner antiseptisch-adstringierenden Wirkung auf den Darm von altersher viel benutzte Tannin, welches bei aller Beliebtheit nicht nur einen sehr unangenehmen Geschmack besaß, sondern auch seine Wirkung leicht zu früh, d. h. nicht erst am gewünschten Platze (in diesem Falle im Darne) äußerte. Erfolgreich schuf hier die Befolgung des Veresterungsprinzips durch Schließung zweier Hydroxylgruppen mittels des Acetylradikals das Tannigen und durch Kuppelung mit Eiweiß das Tannalbin, von denen das letztere ganz, das andere fast geschmacklos ist, beide aber erst im Darne spaltbar sind. Neben ihnen entstanden noch andere, aber nicht so zweckdienliche Derivate.

**Quecksilberverbindungen.** Die unentbehrliche Anwendung von Quecksilberpräparaten bei der Syphilis und als Antiseptica mußte es als eine Aufgabe der synthetischen Chemie erscheinen lassen, leicht lösliche einspritzbare Präparate zu schaffen, welche nicht eiweißfälegend wirken und langsamer als das mit diesem Mangel behaftete Sublimat ausgeschieden werden. Auch war dieses meist gebrauchte und bestgeeignete Quecksilbersalz zur Sterilisierung der Metallinstrumente wegen der Ausscheidung des Quecksilbers auf ihnen ungeeignet. Zu den ersten Resultaten der in diese Richtung fallenden Bemühungen gehörten die Quecksilbersalze organischer aliphatischer Verbindungen, von denen das Quecksilbersuccinimid am meisten benutzt wird, ferner das kolloidale Metall und seine Verbindung mit Eiweiß. In der Neuzeit bevorzugt man aromatische Quecksilbercarbonsäuren, welche durch SCHÖLLER und SCHRAUTH dargestellt wurden.

Viele ungesättigte Carbonsäuren von dem Typus  $ACH:CHA_1 \cdot CO_2H$  ( $A$  und  $A_1$  = Reste am Kohlenstoff) wirken leicht auf Mercurisalze in der Weise ein, daß Körper mit am C-Atomkomplex gebundenem Quecksilber entstehen. Es zeigte sich, daß solche Quecksilberverbindungen, welche kein sonst für die Desinfektionsstärke maßgebendes ionisierbares Quecksilber enthalten, doch teilweise außerordentlich große, aber untereinander verschiedene Desinfektionswerte besaßen, so daß sie selbst die kräftigsten ionisierbaren Quecksilbersalze übertrafen.

Von den hierher gehörigen Verbindungen wurde bis jetzt erst das Asurol, ein Doppelsalz aus Quecksilbersalicylat und aminoxyisobuttersaurem Natrium, durch *Bayer* eingeführt.

**Silberverbindungen.** Das salpetersaure Silber wird wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaft als lokal wirkendes Mittel an erster Stelle von allen Metallsalzen in der Therapie benutzt, wobei es zunächst eine bis zur Entzündung gehende Ätzung bewirkt, der dann eine Adstringierung folgt. Dieses anorganische Salz fällt aber die Eiweißkörper und wird selbst von den Chloriden als unlösliches Chlorid niedergeschlagen, was zur Folge hat, daß man es nur für Oberflächenwirkungen in der Medizin verwenden kann. Der Beseitigung dieser Einschränkung der Anwendung des Silbers gelten die Bestrebungen zur Schaffung der neuen Silberpräparate, welche denn auch von Erfolg begleitet waren. Die Methode der Darstellung der Metalle im kolloidalen Zustande schuf zunächst hier beim Silber das bis jetzt beste Präparat seiner Art in dem Collargol (auch Lysargin) mit ca. 87% Silbergehalt, erhalten durch Reduktion der Silberlösung mittels alkalischer Eiweißlösung oder mittels Ferrosulfats und nachherige Dialyse. Das Silber erlangte in dieser Form eine außerordentlich große, bisher nicht gekannte Ausbreitung der Anwendung, teilweise bei septischen inneren Erkrankungen als intravenöse Ein-

spritzung, teilweise aber auch äußerlich als Salbe in der Chirurgie, Dermatologie und auch anderen Teilen der Medizin. Unter den eigentlichen Ersatzpräparaten des Silbernitrats entsprechen die Verbindungen desselben mit Eiweiß oder eiweißartigen Substanzen am meisten dem praktischen Zweck. Hierher gehören das Argonin von LIEBRECHT der Firma *M. L. B.* mit 4,2% Silber und Albargin mit 15% Silber, Largin oder Protalbinsilber mit 10,5%, das Nargol oder Nucleinsilber von SCHWICKERAT mit 10%, das Novargin ebenfalls mit 10%, das Argyrol mit 30% und das Protargol, eines der ersten von EICHENORF, mit 8,3% Silber, wozu noch als weniger zweckdienlich die Salze der Milchsäure (das Lactol) der Citronensäure (das Itrol) und die Verbindung des Silberpräparates mit der organischen Base Aethylendiamin als Argentamin treten.

Von allen diesen Präparaten bürgerten sich trotz relativ geringen Silbergehaltes das Protargol und Albargin wegen ihrer großen Reizlosigkeit bis jetzt am meisten ein. Die organischen Silberpräparate bieten ein treffliches Beispiel für den Wert der organischen Synthese in der Schaffung von Ersatzpräparaten für ältere bewährte Mittel; wird doch das salpetersaure Silber zur Einspritzung bei der Gonorrhoe heute wohl nur noch wenig verordnet.

**Santalolpräparate.** Zur Bekämpfung der Gonorrhoe dienen auch die Balsamica, speziell das mit einem unangenehmen Geschmack behaftete Sandelholzöl mittels innerer Medikation. Auch bei diesem Mittel griff die organische Synthese durch ihr Veresterungsprinzip mit Erfolg ein. Mit dem von VIETH dargestellten Santyl oder Salicylsäureester des Santalols der Firma *Knoll*, dem dann das Blenal (*Heyden*) als Kohlensäureester, das Allosan als fester Carbaminsäureester (*Zimmer*) und schließlich noch das Thyresol als Santalylmethyläther (*Bayer*) folgten, gelang es, den unangenehmen Geschmack zu einem kaum merklichen herabzumindern.

**Jod- und Bromalkaliersatzmittel.** Die wichtige arzneiliche Rolle, welche die Halogene Jod und Brom in ihren Alkalisalzen bei internem Gebrauche spielen (das erste wird bei Asthma und Arteriosklerose, das zweite als Nerventonicum benutzt) hat auch hier zur Schaffung von Ersatzmitteln angeregt, um so mehr, als diese Alkalisalze einen als Jodismus und Bromismus bezeichneten Symptomenkomplex auslösen, welcher sich hauptsächlich durch Ausschlag äußert.

Dieser Übelstand und die leichte Zersetzbarkeit der wässerigen Lösungen der Jodalkalien war der Grund zur Synthese neuer Verbindungen. Zu diesem Zwecke wurden zunächst Verbindungen mit Eiweiß, wie Jod- bzw. Bromalbacid, das Eigon, dann solche mit fetten Ölen, wie Jod- bzw. Bromipin, dargestellt. Glaubte man, in diesen Mitteln, von denen das Jodipin sogar zur Injektion geeignet war, dem gewünschten Ziele nahe gekommen zu sein, so erhöhte man später noch die Ansprüche an derartige Mittel: denn trotzdem inzwischen noch die halogenierten Behenolsäuren als Calciumsalze unter dem Namen Sajodin *Bayer* (*M. L. B.*), bzw. Sabromin und der Jodovalerianylharnstoff als Jodival (*Knoll*) aufgekommen waren, suchte man nach einer weiteren Verbesserung, die in der Anreicherung des eingeführten Jods in bestimmten Organen, wie Nieren, Milz u. s. w., bestehen sollte.

So entstanden als weitere Verbindungen der Äther der Brassidinsäure als Lipojodin und das Dijodid der Taririnsäure (isomere Stearolsäure) als Jodostarin denen sich noch unwesentlichere Präparate anreihen. Wie groß der Erfolg dieser letztgenannten Mittel ist, läßt sich noch nicht feststellen; sicher ist, daß auf diesem Gebiete, auf welchem auch ein Jodoxypropan, das Jothion, als äußerliche Applikation versucht wurde, die Arzneimittelsynthese bis jetzt nicht so erfolgreich war wie auf

manchem andern Gebiete, wohl weil das Bedürfnis nach Ersatzmitteln hier nicht so dringend war.

**Valeriansäurepräparate.** Die Veresterung erwies sich auch zur Erhöhung der Resorptionsfähigkeit von großem Vorteil bei der Isovaleriansäure. Die Synthese führte in diesem Falle zu den viel benutzten Präparaten Validol oder Valeriansäurementhylester von SCHWERSENTZKY, Bornyval oder Isovaleriansäureborneolester und noch anderen, nachdem vorher sich das Valyl oder Valeriansäurediäthylamid von LIEBRECHT (M. L. B.) als erstes synthetisches Baldrianpräparat gut bewährt hatte.

**Gichtmittel.** Die meisten Bestrebungen der synthetischen Tätigkeit waren bei der Gicht darauf gerichtet, die als Symptome dieser Krankheit aufgefaßten Ablagerungen der Harnsäure aus dem Organismus zu entfernen. Die Beobachtung der Löslichkeit der Harnsäure und ihrer Salze in den organischen Basen Piperazin, Diäthylendiamin, Lysidin oder Äthylenäthyldiamin im Laboratoriumsversuch führte zur Einführung dieser Basen in die Therapie; ihnen schloß sich dann die Chinasäure als Sidonal und in ihrem Anhydride als Neusidonal an. In dem mit größeren Flüssigkeitsmengen und unter anderen komplizierteren Verhältnissen arbeitenden Organismus änderten sich aber ganz bedeutend die Versuchsbedingungen, und die Mittel hatten in ihren pharmazeutischen Dosen infolge dessen nur mehr oder weniger vermeintliche Erfolge aufzuweisen. Im Atophan, der schon längere Zeit bekannten 2-Phenyl-4-chinolincarbonsäure, fand NICOLAIER eine bei Gicht schmerzstillend wirkende und die Harnsäureausscheidung befördernde Substanz, welche ihrem Zweck unter allen synthetischen Gichtmitteln bis jetzt am besten entsprochen hat. Es wirkt außerdem prompt schmerzlindernd bei dieser Krankheit. Zahlreiche Versuche wurden unternommen behufs Darstellung ähnlich konstituierter Verbindungen, indem bei der Synthese des Atophans aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin Variation der Aldehyde oder substituierten Aniline stattfand. Ferner wurden Chinolindicarbonsäuren und ihre Ester für diesen Zweck dargestellt, durch welche teilweise wohl eine Geschmacksverbesserung, aber kein in der Wirkung vollkommeneres Präparat erzielt wurde.

**Glycerophosphate.** Die Glycerinphosphorsäure bildet einen Bestandteil des Lecithins, welches als Ester des Cholins in einer Reihe von Geweben vorkommt und physiologisch eine Rolle zu spielen scheint. Während man das Lecithin selbst isoliert hat, hat man die Glycerophosphate synthetisch durch Einwirkung ihrer beiden Komponenten, u. zw. meist aus Glycerin und einbasischen Phosphaten oder Natriummetaphosphat dargestellt, um mit deren Verabreichung den Stoffwechsel zu heben und die Assimilation zu fördern. Ihre Wirkung ist indessen noch nicht sicher festgestellt. Große Bedeutung haben sie auch nicht erlangt.

**Eisenpräparate.** Die Einführung des Eisens als Mittel gegen Chlorose und Anämie hat eine außerordentlich große Zahl von Darreichungsformen gezeitigt, in denen das Eisen teils in organisch gebundener Form, wie im Hämoglobin (mit Eiweiß gebunden), seinen Umwandlungsprodukten, wie Ferratin, aus anderen Organen gewonnen, oder teils in Form von Salzen gereicht wird. In zahlreichen, meist in flüssiger Form gebotenen Präparaten, unter denen das bekannteste das Haematogen von HOMMEL geworden ist, kommen sie auf den Markt. Der therapeutische Wert beider Arten von Präparaten ist der gleiche. Erwähnenswert noch ist die Kombination des Antipyrins mit Eisenchlorid zum Ferropyrin oder Ferripyrin, das aber als Blutstillungsmittel Verwendung fand.

**Reduzierende Hautmittel.** Bei der Behandlung der Hautkrankheiten werden reduzierend wirkende Hautmittel, wie Chrysarobin, Pyrogallol, mit Erfolg ange-

wandt, welche aber die unangenehme Nebenwirkung besitzen, die Haut zu reizen. Auch hier vermochte die moderne Arzneirechtung abzuheilen, indem sie von ersterem das Tetraacetat (Lentirobin) und von letzterem das Triacetat oder Lentigallol erzeugte. Diese von VILTH dargestellten Produkte der Firma *Knoll* reizen infolge Abstumpfung der Hydroxylgruppen weniger, vermochten aber einen großen Verbrauch bis jetzt nicht zu erringen.

**Abführmittel.** Die Untersuchungen von TSCHUBA, daß in den (gebräuchlichen) Abführmitteln Frangula, Senna, Aloe Derivate des Oxydimethylanthrachinons als laxierend wirkende Agentien enthalten seien, führten zunächst zur Isolierung einer solchen Substanz, dem Emodin oder Trioxymethylanthrachinon; dann aber wurden seitens der Industrie das Purgatin (Diacetylamintrapurpurin) und das Exodin (Gemisch von Rufigallussäureestern) eingeführt. Beide Präparate haben sich nicht bewährt, so daß ersteres überhaupt nicht mehr benutzt wird. Dem Zinsal war es hier vorbehalten, in dem seit langem in der Analyse als Reagens benutzten Phenolphthalein ein prompt wirkendes Abführmittel zu finden, das zuerst als Purgin, dann noch mit einer Unzahl weiterer Bezeichnungen, gemischt mit Geschmackskorrigentien, den alten Laxiermitteln vegetabilischen Ursprunges wirksamste Konkurrenz machte und nun zur weiteren Variation seiner Konstitutionsbestandteile anregte, ohne indessen bis jetzt wesentlich bessere Präparate zu zeitigen.

**Schlafmittel.** Kaum eine Krankheit bot der synthetischen Chemie ein dankbareres Feld der Tätigkeit, als die Schlaflosigkeit; hatte doch die Natur freiwillig kein einziges gegen diese mit am häufigsten auftretende Krankheit unseres nervösen Zeitalters geboten. Rührige und erfolgreiche Bearbeitung dieses Gebietes hat dann auch bereits zu ziemlich vollkommenen Schlafmitteln geführt.

Dem Chloralhydrat folgte nach einigen unwesentlichen Umänderungen das Isopral (Trichlorisopropylalkohol)  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , das in seiner Wirkung sich vom ersten nicht sehr unterschied, aber doch doppelt so stark sein sollte. Es verdankte seine Entstehung der Beobachtung v. MITHRIGUS, daß Chloralhydrat im Organismus in Trichloräthylalkohol übergeht und, mit Glykuronsäure gepaart, diesen verläßt. Ein eigenartiges Bestreben bekundete sich in dem Wunsche, das Chloralhydrat durch Verbindung mit anderen therapeutisch wirksamen Substanzen, z. B. auch mit Hypnoticis, in seiner Wirkung zu variieren; so entstand das Hypnol (Chloralhydrat-antupyrin), Dormiol (Chloralhydratamylenhydrat), ferner das Chloralhydraturethan u. a., die durch Kondensation der beiden Komponenten leicht erhalten werden konnten.

Eine Vervollkommnung der bisherigen Erkenntnis von dem Wesen hypnotischer Verbindungen konnte nur durch Untersuchung neuer Klassen von Substanzen erreicht werden. Der Freiburger Pharmakologe KAST untersuchte, ange-regt durch seine Erfolge bei der Auffindung der antipyretischen Eigenschaften des Phenacetins, die gelegentlich erhaltenen mercaptanartigen Verbindungen von BAUWANN, wobei er bei ihnen hypnotische Eigenschaften feststellte, die in kurzer Zeit in dem neuen schwefelhaltigen Schlafmittel Sulfonal (s. d.) (Disulfonäthyl-dimethylmethan), dem Trional (Diäthylsulfonmethyldiäthylmethan) und dem wenig angewandten Tetronal (Diäthylsulfondäthylmethan) zu praktisch wertvollen Resultaten führte. Hatten diese neuen Präparate doch vor den halogenhaltigen Mitteln manche Vorteile, besonders den, daß sie von Herzkranken unbedenklich genommen werden konnten. Trotzdem waren sie noch wegen ihrer kumulativen Wirkung und Erzeugung von Hämato-porphyrin u. s. w. sehr verbesserungsfähig. Inzwischen hatte man auch im tertiären Amylalkohol oder Amylenhydrat und dem Paraldehyd hypnotisch wirkende wenn auch schwächere Mittel erkannt.

Bei der Betrachtung der Konstitution obiger Sulfone sowie bei den weiteren Untersuchungen von Derivaten zeigte sich vor allem das Charakteristische, daß in all diesen Verbindungen zwei Alkylgruppen stets direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden waren. Diese Tatsache wurde grundlegend für den Aufbau weiterer Hypnotica. Im Jahre 1903 wurden auf Anregung von v. MEHRING die alkylierten Barbitursäuren, speziell der von CONRAD dargestellte Diäthylmalonylharnstoff  $C_2H_5 \searrow C \begin{matrix} \nearrow CO-NH \\ \nearrow CO-NH \end{matrix} \nearrow CO$ , durch FISCHER nach verbesserter Methode erhalten und mit dem Namen Veronal belegt. Bald wurde er als ein prompt zuverlässig wirkendes, ca. 8 Stunden Schlaf erzeugendes Mittel erkannt, das in kurzer Zeit bei den Ärzten beliebt wurde und sich, unterstützt durch zahlreiche Abhandlungen der Mediziner aller Kulturländer, bald über die ganze Welt verbreitete. Das Produkt wird von *Bayer*, *M. L. B.* und *Merck* in den Handel gebracht. Zu seiner Darstellung sind zahlreiche Patente mannigfacher Art entnommen (s. Veronal).

Ein Abkömmling des Veronals ist das diäthylbarbitursäure Natrium, das sich durch größere Löslichkeit auszeichnet und außer von den genannten Firmen auch von *Schering*, welche es mit dem Wortzeichen Medinal belegten, auf den Markt kam.

Hatte man schon vorher in den Urethanen  $NH_2 \cdot COOR$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) milde wirkende Schlafmittel erkannt, bei denen gleichzeitig alle lebenswichtigen Funktionen erhalten blieben, und war unter diesen zu einem guten Präparat, Hedonal (s. d.)  $H_2N-CO-O-CH \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \nearrow C_3H_7 \end{matrix}$ , gelangt, so lehrte nun das Veronal, daß auch das Vorhandensein einer Harnstoffgruppe im Molekül des Schlafmittels für dieses vorteilhaft sei, wenn auch nicht in dem Maße, wie die direkte Bindung von Alkylgruppen an ein Kohlenstoffatom.

Eine erste Verbindung, welche die letzte Bedingung erfüllte und dabei den Erfahrungssatz bestätigte, daß der Eintritt von Halogenen in das Molekül die hypnotische Wirkung begünstige, war das Neuronal (Diäthylbromacetamid) von KALLE, welches aus einer Reihe von Präparaten der Darsteller  $C_2H_5 \searrow C \begin{matrix} Br \\ | \\ \nearrow C-CONH_2 \end{matrix} \nearrow C_2H_5$  und Prüfer FUCHS und SCHULZE (Münch. med. W. 1904, 25) ausgewählt wurde. Es hat sich als ein mildes, besonders bei Nervösen indiziertes Hypnoticum bewährt, wenn schon es ihm nicht gelungen ist, eine allzu große Anhängerschaft zu gewinnen.

Ein großer Erfolg war wieder bei dem Bromisovalerianylharnstoff, dem Bromural von SAAM,  $\begin{matrix} CH_3 \\ \searrow \\ CH_3 \end{matrix} C \begin{matrix} \nearrow CH-CHBr-CO \\ \nearrow NH \end{matrix} \nearrow NH_2 \nearrow CO$ , der Firma Knoll zu verzeichnen, in welchen nicht nur die Alkylgruppen am C-Atom in der therapeutisch wirksamen Isovaleriansäure, sondern auch die Harnstoffgruppe vertreten war. Diese Zusammensetzung erwies sich als eine so glückliche, daß das Bromural viele Bedingungen eines gut wirkenden Schlafmittels erfüllte, indem es einen dem natürlichen nahe kommenden Schlaf allerdings von nur kurzer, etwa 5stündiger Dauer erzeugte.

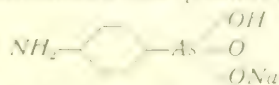
Ein durch zahlreiche Abhandlungen bekundetes Interesse der Ärzteschaft bahnte diesem Mittel denn auch schnell seinen Weg. Dem Bromural folgte noch in denselben Bahnen das Adalin oder Bromdiäthylacetcarbamid von *Bayer*. Diesem Mittel gelang es, dem Bromural wirksame Konkurrenz zu machen und bei ziemlich gleicher Leistungsfähigkeit ein fast gleich großes Terrain zu erobern.

In jüngster Zeit schloß sich als letztes im Luminal von HÖRLEIN noch eine Äthylphenylbarbitursäure an,  $C_6H_5 \searrow C \begin{matrix} \nearrow CO-NH \\ \nearrow CO-NH \end{matrix} \nearrow CO$ , die sich als ein außer-

ordentlich starkes Schlafmittel erwies, das aber infolge relativ vieler toxischer Nebenwirkungen doch kein vollwertiger Ersatz für das Veronal wurde.

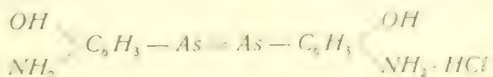
Dem Wunsche der Ärzte, zur Vermeidung von Angewöhnung mehrere Hypnotica an der Hand zu haben, ist demnach durch eine Reihe guter Mittel entsprochen worden.

**Chemotherapie, Arsenpräparate.** Groß erschienen die Erfolge der synthetischen Arzneimittel. Sie lindern die Schmerzen, vermindern die Krankheits Symptome, üben aber doch nur selten einen spezifischen Einfluß auf den Krankheitsverlauf aus. Keines von ihnen ist ein Heilmittel im engerem Sinne, wie es die Natur im Chinin gegen Malaria geliefert hat, welches die Krankheitsursache selbst, ihre Erreger beseitigt und sogar prophylaktisch wirkt. Alle weiteren Infektionskrankheiten, wie Typhus, septische Wochenbettfieber, Scharlach, Pneumonien u. a., vermögen durch unsere modernen Arzneimittel nicht heilend bekämpft zu werden. Hier muß eine andere kausale Behandlung einsetzen, welche uns P. EHRLICH in der Chemotherapie auf Grund biologisch-chemischer Forschung lehrte. Als mit einem schon längere Zeit bekannten organischen Arsenpräparat, dem als Arsensäureamid bezeichneten Atoxyl von KOCH, bei der in den Kolonien viele Opfer erfordernden Schluckkrankheit sehr günstige Resultate erhalten wurden, gab dieses Mittel EHRLICH die Veranlassung zu eingehendem Studium; er stellte zunächst mit BERTHELM (M. L. B. 40, 3252 (1907)) seine Konstitution als Mono-Natriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure



fest. Durch diese Erkenntnis wurde das Mittel der weiteren chemischen und biologischen Forschung zugeführt; es begann eine systematische Untersuchung der organischen Arsenpräparate, um die Anschauung EHRLICHs zu bewahrheiten, daß die Wirkung jedes Giftstoffes auf eine Zelle abhängig sei ebensowohl von der chemischen Natur des Giftes, als auch von der physiologischen Natur der Zelle, und daß es demnach möglich sei, solche Mittel zu finden, welche die organische Zelle, den Wirtsorganismus, nicht schädigen, wohl aber die einschließenden Parasiten töten können.

Die Darstellung einer großen Zahl von aromatischen Arsenverbindungen, wie der Acetylaminophenylarsinsäure, des Arsacetins, dann in ihrem weiteren Verlaufe der Arsenophenylglycine, ferner der Oxyarylarsinsäuren, und der Arsenphenole führte schließlich zu dem EHRLICH-HATA 606 oder dem Salvarsan, dem p, p-Dioxy-m-m-diamino-arsenobenzol bzw. seinem chlorwasserstoffsäuren Salz:



Von allen dargestellten Arsenverbindungen und auch sonst noch untersuchten Derivaten, auch der Thiazin- und Benzidinreihe, erwies sich das EHRLICH-HATA 606 oder Salvarsan (M. L. B.) gegen die Spirochäten, die Erreger der Syphilis, im Tierversuch als dasjenige Mittel, welches der Therapie sterilisans magna, sämtliche Parasiten bei einmaliger Injektion auf einmal abzutöten, am nächsten kam und gleichzeitig den größten Unterschied zwischen der kleinsten tödlichen Dosis, resp. größten, noch nicht tödlichen Dosis, der dosis tolerata, und derjenigen Dosis, deren Einverleibung alle Parasiten zum Verschwinden bringt, der dosis curativa, aufwies.

Zur Erhöhung seiner Löslichkeit, zur Erzielung neutraler Reaktion und verminderter Giftigkeit wurde noch von diesem Präparat ein unwesentlich veränderter Abkommling, das Neosalvarsan, hergestellt, welches die Gruppe  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{O} - \text{SO}_3\text{Na}$  enthält und ebenfalls von M. L. B. wie das Salvarsan fabriziert wird.

Die Analogie, welche die anorganischen Antimonverbindungen mit den Arsenverbindungen aufweisen, führte auch zu entsprechenden Antimonverbindungen, über welche aber noch keine Erfahrungen vorliegen.

In größtem Umfang hat das Salvarsan in die Therapie der Syphilis seinen Einzug gehalten. In manchen Fällen wurden Patienten, welche einige Jahre vergeblich mit den gebräuchlichen Mitteln, Quecksilber und Jod, behandelt waren, nach einigen Injektionen geheilt. Der Eintritt der Wirkung ist verschieden, manchmal tritt sie so rapide ein, daß schon nach 24 Stunden die Geschwüre verschwinden. Vielseitiger Anwendung bei den mannigfachsten Spirochätenkrankheiten ist das Salvarsan fähig. Den glänzendsten Erfolg hat es bei einer Spirochätenkrankheit der Tropen, der Frambösie, davongetragen. Diese bisher unheilbare Seuche ist durch Salvarsaneinspritzungen endgültig verschwunden, die Spitäler sind geschlossen worden. Weitere nicht aussichtslose chemotherapeutische Arbeiten anderer Forscher gegen contagiöse Krankheiten sind bereits von WASSERMANN, NEUBERG, E. FISCHER, KLEMPERER angebahnt worden, welche die Verwendung von selenigsauren Metallverbindungen gegen krebsartige Geschwülste zum Gegenstande haben.

Die Morgenröte einer neuen Ära, der Schaffung wirklicher Heilmittel, ist damit angebrochen.

Lüders.

**Asaprol**, Abrastol,  $\beta$ -naphtholsulfonsaures Calcium, ein weißes, in Wasser und in Alkohol lösliches Pulver, wurde s. Z. als Antisepticum und Antipyreticum empfohlen. Längst veraltet.

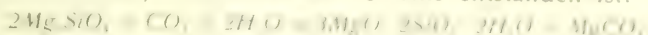
Zernik.

**Asbest (Amiant).** Man versteht darunter schlechtweg silicatische Mineralien von faseriger Struktur, welche sich zu einem lockeren, weichen, geschmeidigen Fasermaterial aufschließen lassen und somit einen nach den Methoden der Spinnerei, Weberei und Papierbereitung verarbeitbaren Rohstoff liefern. Der Name wird leider auch vielfach ausgedehnt auf Mineralien ähnlicher Zusammensetzung und faserigen Aussehens, selbst wenn sie zu einer flexiblen Faser nicht aufschließbar sind; sie haben zwar dieselbe Entstehungsgeschichte und sind vielfach aus dem eigentlichen Asbest hervorgegangen, werden aber zweckmäßig durch die mineralogischen Bezeichnungen Bergholz, Bergkork, Bergleder u. dgl. von ihm unterschieden. Hervorgegangen ist der Asbest durch Umwandlung zahlreicher silicatischer Gesteine, unter denen namentlich die Glieder der Amphibolreihe (Hornblende) und der Serpentin in Betracht kommen. Hierin liegt es begründet, daß auch die chemische Zusammensetzung und mit ihr viele, für die technische Verwendung wichtige Eigenschaften der Asbeste in weiten Grenzen schwanken, ein Umstand, dem auch heute nicht immer genügend Rechnung getragen wird. Gemäß dieser Herkunft unterscheidet man

**1. Hornblendeasbest** (Amphibolasbest, Tremolith, Actinolith) der Zusammensetzung  $MgSiO_3$ , wobei das Magnesium durch äquivalente Mengen von Calcium, zweiwertigem Eisen u. dgl. vertreten werden kann. Charakteristisch für diese Gruppe ist das Verhältnis von Basis : Säure = 1 : 1, womit höchste Widerstandsfähigkeit gegen Einwirkung von Säuren selbst bei höheren Temperaturen verbunden ist. Sein spez. Gew. ist 2,9–3; er schmilzt bei etwa 1150°. Die Fasern, welche als unendlich dünne, monokline Krystalle aufzufassen sind, erreichen enorme Längen und geben derartigen Asbeststücken oft das Aussehen geborstener oder verwitterter Baumstämme. Jedoch gibt es nur wenige Vorkommnisse, deren Faser die notwendige Weichheit, Festigkeit und Geschmeidigkeit besitzt, um ihre technische Verarbeitung zu ermöglichen. Derartige Fundorte sind namentlich in Norditalien (Valtellina und Val d'Aosta), weshalb oft die Bezeichnung italienischer Asbest gleichbedeutend

mit Hornblendeasbest ist, wenngleich durchaus nicht alle italienischen Asbeste Hornblendeasbeste sind. Das Aussehen ist weiß bis grau, grünlich, bräunlich, glas- und seidenglänzend. Mit in diese Gruppe gehört der blaue Asbest, welcher wegen seines reichen Vorkommens im Orizualand (Süditalien) meist als Capasbest bezeichnet wird. Er ist vermutlich aus Krokydolith entstanden und verleiht seine schöne blaue Farbe dem hohen Gehalt an Ferrosilicaten. Die sehr zarte und lange Faser ist für Spinnzwecke zwar sehr geeignet, zumal sie eine bemerkenswerte Zugfestigkeit besitzt, jedoch wird ihre technische Verwertung wesentlich eingeschränkt durch die nachteilige Eigenschaft, durch Hitze und die Atmosphären rasch angegriffen zu werden, indem die Ferrosilicate gleichzeitig oxydiert werden.

**2. Der Serpentin-asbest** (auch Chrysotil genannt) gleicht in der Zusammensetzung dem Serpentin  $H_2Mg_3Si_2O_{10}$  (43,18%  $SiO_2$ , 43,48%  $MgO$ , 13,02%  $H_2O$ ), statt  $MgO$  oft Eisenoxyde bis zu einem Gehalt von etwa 13%, der teilweise durch Zersetzung anderer Silicate, namentlich des Olivins entstanden ist:



Im Serpentin-asbest stehen Basis und Säure also in dem Verhältnis 3:2, charakteristisch für ihn ist weiterhin der erhebliche Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, das sich nur bei hellster Glut vollständig entfernen läßt. Das spez. Gew. beträgt 2,3—2,8; seine Struktur ist vermutlich (Weiss) rhombisch; er schmilzt bei etwa 1550°. Von Säuren, selbst schwachen, wie Weinsäure, Essigsäure u. s. w. wird er mehr oder weniger rasch, bei genügender Dauer der Einwirkung aber vollständig zersetzt; z. B. genügt zur vollständigen Zersetzung ein viertelstündiges Kochen mit überschüssiger 5%iger Salzsäure; hierbei bleibt die Kieselsäure in der Form der ursprünglichen Asbestfasern, aber ohne ihre Festigkeit zurück. In dem Maße, wie die Magnesia durch die Einwirkung von Säuren oder das chemisch gebundene Wasser unter dem Einfluß von Hitze entfernt wird, verliert die Faser ihre Festigkeit und Geschmeidigkeit, so daß z. B. der geglähte Asbest leicht zu Pulver zerrieben werden kann. Für die technische Gewinnung des Serpentin-asbestes sind von besonderer Bedeutung die Lager von Canada, unter denen namentlich die Bezirke Danville — Brompton — Oxford — Bolton und Thetford — Blacklake (Provinz Quebec) zu nennen sind. Eine wichtige Rolle spielt ferner der russische Asbest, der sich an verschiedenen Stellen des Uralgebirges findet und namentlich nördlich von Jekaterinburg ausgebeutet wird. Daneben sind andere Vorkommnisse von Serpentin-asbest außerordentlich zahlreich, doch von geringerer Wichtigkeit; z. B. findet er sich bei Reichenstein in Schlesien, Zühlitz in Sachsen, Corsika, Oisans, (Dauphiné, Frankreich), in den Pyrenäen, im Altai (Sibirien), Cypern, Transvaal u. s. w. Unter diesen produziert Cypern seit 1906 steigende Mengen.

Für die technische Verarbeitung kommen hauptsächlich der canadische und an zweiter Stelle neben ihm der russische Asbest in Frage, welche beide Serpentin-asbeste sind. Wenn der letztgenannte trotz seiner hervorragenden Qualität noch nicht zu einem vollwertigen Konkurrenten des canadischen Asbestes auf dem europäischen Markte geworden ist, so ist dies hauptsächlich in den ungünstigen Verhältnissen des Herkunftslandes und Transportschwierigkeiten begründet. Gegenüber den beiden genannten tritt der italienische und der Capasbest in Bedeutung weit zurück.

**Förderung.** Der Asbest zieht sich in Adern und submalen Gängen durch den Serpentin, so daß seine Fasern immer annähernd senkrecht zur Klüffelfläche stehen. Die Faserlänge kann daher nur höchstens gleich der Spaltbreite sein, meist ist sie kürzer, da sich auch innerhalb des Asbestes noch Reste des Gesteins häufig

von schieferiger Gestalt, finden. Nach Entfernung des oben aufliegenden Erdreiches liegen die Adern frei zu Tage. Um tiefer hinab zu arbeiten, wird das dichte Gestein gesprengt und der Asbest in steinigen Brocken erhalten. Das Material wird in die Asbestmühlen geschafft, wo die reineren Stücke durch Handarbeit, das minder reiche Material durch Maschinenarbeit vom anhaftenden Serpentin nach Möglichkeit befreit und eine Sortierung nach der Faserlänge vorgenommen wird. Ein beträchtliches Aufschließen der Faser ist in diesem Stadium der Arbeit im allgemeinen nicht erwünscht, da das gesamte Material zum Versand kommt und eine geöffnete Faser hierbei einen zu großen Raum beanspruchen würde. Gehandelt wird der durch Handarbeit gewonnene Asbest als Rohasbest (Crude Asbestos I und II), das Maschinenprodukt (mill stock) nach der Faserlänge als lange Spinnfaser (long spinning fibre), kurze Spinnfaser (spinning fibre) und Pappenfaser (paper stock). Im Ural wird das ebenfalls durch Stempel oder Walzwerke gebrochene Rohmaterial schließlich mit Hilfe rotierender Siebe in fünf Sorten von etwa 0,5 bis 4 cm Faserlänge geschieden. In manchen Mühlen wird ferner der beim Trennen der Faser vom tauben Gestein abfallende Sand durch Mahlen in Asbestic verwandelt, d. i. ein feines, leichtes, ganz kurzfasriges Pulver, das vielfach zum Füllen der hohlen Wände an feuersicheren Schränken, als Zusatz an feuerbeständigen Anstrichen, als Wandbewurf u. dgl. verwendet wird.

#### Zusammensetzung einiger typischer Asbestproben:

##### 1. Canadischer Asbest (Danville)

$SiO_2$	41,84%
$MgO$	41,90%
$FeO$ und $Fe_2O_3$	2,23%
$H_2O$	14,28%

##### 2. Sibirischer Asbest

$SiO_2$	41,80%
$MgO$	35,18%
$FeO$ und $Fe_2O_3$	6,63%
$H_2O$	16,39%

##### 3. Hornblendeasbest

$SiO_2$	54,60%
$MgO$	27,85%
$Fe_2O_3$	11,15%
$Al_2O_3$	2,85%
$H_2O$	3,55%

##### 4. Blauer Asbest (West-Griqualand)

$SiO_2$	51,1%
$FeO$	35,8%
$MgO$	2,3%
$Na_2O$	6,9%
$H_2O$	3,9%

**Geschichtliches.** Die Kenntnis und Verwertung des Asbestes reicht bis in das Altertum zurück. Der seidenartige Glanz und das fettige Gefühl beim Anfassen ließen ihn für ein Erzeugnis der lebenden Natur gelten; auch die Bezeichnung Stein- oder Erdflachs weist darauf hin, obwohl seine Unverbrennlichkeit ihn in schroffen Gegensatz zu allen organischen Fasern stellt. Diese auffallende Eigenschaft, welche ihm auch den Namen (ἄσβεστος = unverbrennlich) eingetragen hat, war es denn auch, die überall zu seiner Verwertung anregte. Zu den Zeiten des PLINIUS war der Asbest so rar, daß er höher als Gold bewertet, ja den kostbarsten Perlen gleich geachtet wurde. Er erzählt, daß bisweilen bei Feuerbestattungen die Toten in Asbesttücher gehüllt wurden, um die Asche besser von der Holzasche zu trennen. Daß Asbest zur Herstellung unverbrennlicher Lampendochte (z. B. für die Tempel der Vesta) diene, berichtet PLUTARCH; PAUSANIAS erwähnt eine ähnliche derartige Lampe mit einem Docht aus „karpasischem Flachs“ (Carpasia = Stadt auf Cypern, wo, wie oben erwähnt, auch gegenwärtig Asbest gefördert wird). MARCO POLO erzählt, daß er auf Reisen durch die Tatarei Kleider aus schöner, weißer Seide gesehen habe, die der Einwirkung des Feuers widerstanden. Trotzdem hielt sich die Verwertung des Asbestes in sehr engen Grenzen, teils weil die Beschaffung größerer Mengen mit Schwierigkeiten und hohen Kosten verbunden blieb, teils aber wohl auch, weil die Verarbeitung des Materials auf reine Asbestfabrikate so gut wie unmöglich war. LIEDERMÜLLER erzählt in seiner 1775 in Nürnberg gedruckten Schrift über den Asbest folgendes:

[illegible]

Darauf gibt er ein Rezept zur Bereitung von Asbestpapier aus Löschpapier und Asbest an; er erwähnt auch auf Grund anderer Berichte, wie zum Zwecke des Verminnens der Asbest mit Öl erweicht und Flachs- und Hanffaden mit darunter gemischt werden. Wenn bei solchen Fabrikaten von einer feinen Beständigkeit gegenüber dem Feuer naturgemäß keine Rede sein kann, so sei an dieser Stelle gleich darauf hingewiesen, daß überhaupt die Feuerbeständigkeit des Asbestes cum grano salis zu verstehen ist. Denn bei hohen Temperaturen wandelt sich die Asbestfaser in ein mehr oder minder gesinteres Stäbchen um, welches sehr spröde und zerbrüchlich und ohne nennenswerte Festigkeit ist. Bei den hauptsächlich in Frage kommenden Serpentin-asbesten verschwindet die Festigkeit der Faser sogar schon lange vor dem Sintern in dem Maße, wie das chemisch gebundene Wasser entweicht. So wird auch Kaiser Karl V., der ein Tischtuch von Asbest nach beendiger Mahlzeit zur Belustigung seiner Gäste ins Feuer geworfen und nachher unversehrt wieder herausgeholt haben soll, dieses Experiment ohne Enttäuschung nicht oft wiederholt haben. Von den russischen Asbestlagern im Ural steht fest, daß sie schon 1720 bekannt waren; ihre etwa 40 Jahre später von Peter dem Großen betriebene Verwertung blieb mangels genügender Anwendungsbereiche ohne Erfolg. Zur modernen industriellen Verwertung wurden die ersten Schritte etwa 1860 getan, indem eine englische Gesellschaft mit italienischem Asbest auf breiterer Grundlage dahingehende Versuche anstellte; die etwa gleichzeitig erfolgte Entdeckung von Asbestlagern in der Provinz Quebec regte zu weiteren Bemühungen an. Die rapide Entwicklung, welche diese Industrie seither genommen hat, liegt begründet in dem Erfolge, welchen zunächst die Anwendung des Asbestes zur Herstellung von Packungen und Dichtungsmaterial für das moderne Maschinenwesen gezeitigt hat. Bald wurden weitere umfangreiche Absatzgebiete erschlossen; das Feuerschutzwesen, die Gasglühlichtindustrie und die Elektrotechnik benötigen die mannigfaltigsten Asbestzeugnisse, und als jüngstes wichtiges Glied in dieser Entwicklung ist die Asbesttauplate zu nennen, welche berufen ist, mit dem Naturschiefer in Wettbewerb zu treten.

### Aufbereitung des Asbestes.

Der von den Mineralen bezogene Asbest muß vor seiner weiteren Verarbeitung aufgeschlossen, d. h. von beigemengtem, an der Faser festhaftendem Gestein befreit und in eine lose, wollige Masse umgewandelt werden. Diese Aufbereitung erfolgt in zwei Stadien, indem zunächst durch Schlagen oder Quetschen eine Loslösung der Fasern bewirkt wird und von dem Gestein und gleichzeitig eine Zerkleinerung des letzteren bewirkt wird; im zweiten Stadium erfolgt die räumliche Trennung der Fasern von den Gesteinstrümmern und die Umwandlung der vorher noch starren Faserbündel in eine zarte, weiche Masse.

Die erste Arbeit wird vielfach von Kollergängen mit Steinläufern verrichtet, welche durch ihre gleichzeitig querzählende und schubende Wirkung das taube Gestein zermalmen und die faserigen Teile auflockern. Diese erfordern die Operation große Aufmerksamkeit, da jede unnötige Beanspruchung des Gesteins vermieden werden muß; es ist auch klar, daß besonders in steinreichen Asbesten bei dieser Vorbereitung eine Schädigung der Fasern unvermeidlich ist. Die Linsen sind mit Anstreichern

versehen, durch welche während des Mahlens das Gut gemischt und am Schlusse nach Öffnung einer in der Umrandung des Bodensteins vorgesehenen Klappe entleert wird. An die Stelle des Kollerganges tritt namentlich für kurzfaseriges Material der leistungsfähigere Desintegrator, dem weiter die Aufgabe zufällt, allerlei Abfallprodukte der Asbestverarbeitung und andere Rohstoffe zu mahlen.

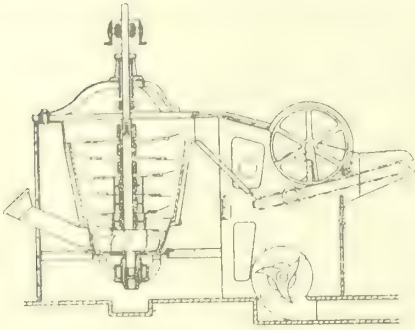


Abb. 189

Für den zweiten Teil der Aufbereitung, die mechanische Entfernung des Staubes und die endgültige Aufschließung der Faser, diente früher ausschließlich der Opener, welcher nach dem Prinzip der Reißwölfe konstruiert ist und bei ziemlich beschränkter Leistungsfähigkeit gerade das wertvollste langfaserige Material durch Zerreißern sehr schädigte. An seine Stelle ist der sog. Vertikalöffner getreten, der in den Abb. 189 und 190 wiedergegeben ist. Der Apparat enthält einen

hohlkegelförmigen Rost, in welchem eine senkrechte, mit Flügeln versehene Welle rotiert. Das in den Kegel unten eingeführte Material wird in Schraubenlinien empor-

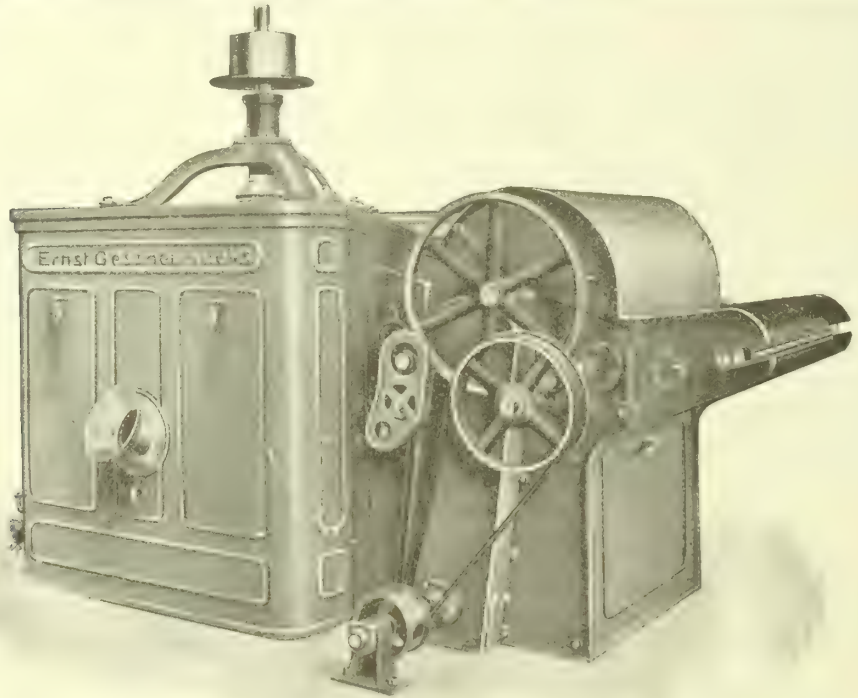


Abb. 190.

gehoben und dabei ständig gegen die Rostfläche geschleudert, wobei der Sand und die kürzeste Faser durch die Spalten des Rostes hindurchgeschleudert werden. Die oben anlangende aufgeschlossene Faser fällt seitlich auf ein Transportlattenband; zwischen diesem und dem darüber befindlichen Trommelsiebe tritt sie in zusammenhängender Schicht aus dem Apparat heraus. Der unten sichtbare Ventilator saugt an diesem Trommelsiebe feinen Staub u. dgl. ab.

Neuerdings sind für die gesamte Aufbereitung des Asbestes auch besondere Maschinen konstruiert worden, welche der Eigenart des Materials anpaßt sind und das Ziel verfolgen, auch die mit dem Kollern oder Doublieren des Asbestes verbundenen Schädigungen als Faser zu umgehen. Die Abb. 191 bis 193 zeigen den

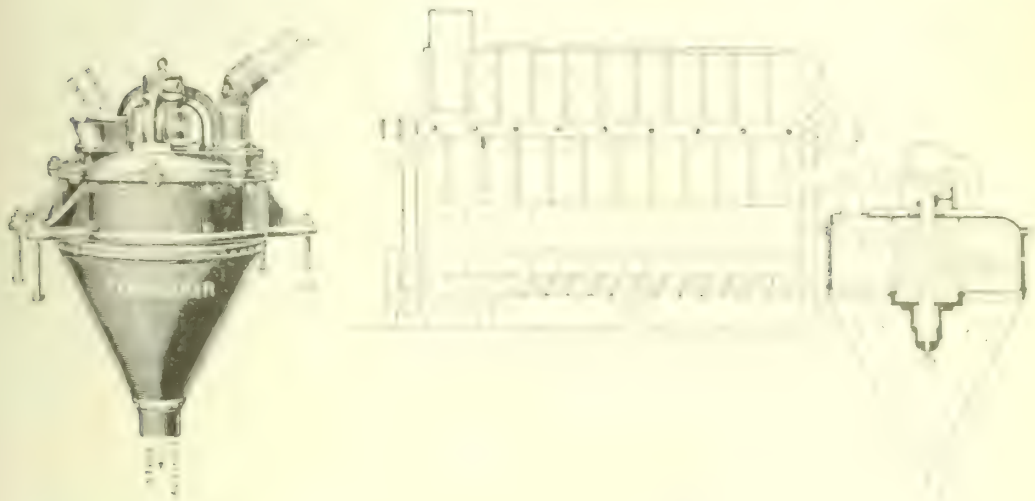


Abb. 191.

Abb. 192.

*a* Lauffür Fasern, die geöffnet und ohne Zerfaserer sortiert werden; *b* kurze Faser; *c* kürzere Faser; *d* Staub und Steinchen.

Zerfaserer und Sortierapparat von C. NUNN. Der Zerfaserer (Abb. 191 u. 192 rechts) besteht aus einer Walzen-, um im Durchmesser zugeordnet, innen mit ge-

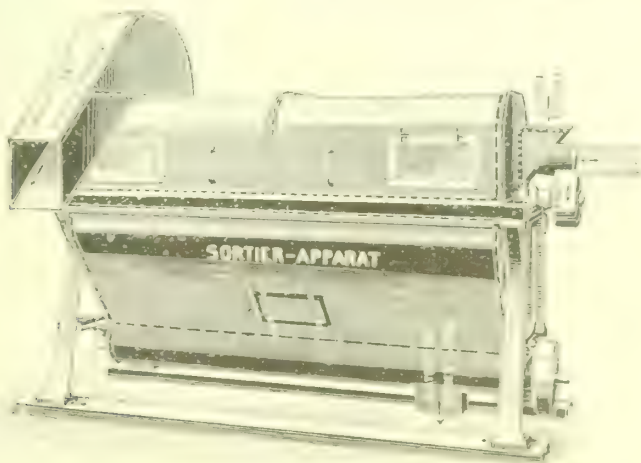


Abb. 193.

rippen Hartgullwänden verstellbaren Trommel, in welcher ein stahlschlagwerk mit etwa 1000 Umdrehungen tritt. Das Schlagwerk besteht aus 8 an den Enden gelagerten kräftigen Stahlstiften, die spiralgig und auswechselbar an der Welle sitzen. Der Boden der Zerfaserertrommel besteht aus einem Stahlsiebe von 2–4 mm Lochweite; nach unten hin schließt sich der konische Saugfanggrübler an. Der Deckel der Trommel enthält je eine Öffnung als das Eintragen des Rohstoffes und den Austritt der Faser

den Antrieb für das Schlagwerk. Die Trennung des den Fasern anhaftenden Gesteins und die Auflockerung der Fasern wird durch das Schlagwerk momentan bewirkt; während das schwerere Gestein nach unten fällt und hier soweit zerkleinert wird, bis es das Bodensieb passieren kann, wird die leichtere Faser infolge der spiraligen Anordnung der Schlagstifte nach oben befördert und fällt hier durch das Verbindungsrohr in den Sortierapparat. Je nach der Stelle, an welcher sich dieser Austrittstutzen des Zerkleinerers befindet, werden die Fasern in stabförmigen Aggregaten oder aber als völlig geöffnete, wollige Masse abgeliefert. Der Sortierer (Abb. 192 links und 193) enthält ein ähnliches, horizontal liegendes Schlagwerk, durch welches die Fasern von rechts nach links hindurchgeführt werden. Unter dem Oberkasten ist ein Stahlsieb angeordnet, durch dessen Lochweite gleich eine Sortierung in längere und kürzere Faser erreicht wird.

Die weitere Verarbeitung der langen Fasern erfolgt nach den Methoden der Spinnerei und Weberei; der hierbei verbleibende Abfall wird mit dem kurzfasrigen Material zusammen zur Herstellung von Pappen, Platten, Isolierkompositionen u. s. w. verwertet. Sofern eine hinreichende Trennung von Spinnfaser und Pappenfaser nicht schon bei der Aufbereitung erzielt ist, kann sie durch Schüttelsiebe und ähnliche Hilfsmittel nachträglich bewirkt werden.

### ***Die Asbestspinnerei.***

Obwohl die Asbestfaser guter Qualität ein außerordentlich zartes und geschmeidiges Gebilde ist, bietet infolge ihrer eigenartigen Beschaffenheit das Verspinnen ein besonderes Problem. Während die Baumwolle bandförmig, vielfach gewunden und verhältnismäßig rauh ist, also Eigenschaften zeigt, welche für den Spinnprozeß von höchstem Nutzen sind, gleicht die Asbestfaser mehr einem glatten, überall gleichmäßig starken Stäbchen von meist kürzerer Länge als die Baumwolle. So lange daher nur die typischen Maschinen der Baumwollspinnerei auf den Asbest angewandt wurden, konnten nur ziemlich grobe und ungleichmäßige Fäden erzeugt werden. Das erste Dezennium des neuen Jahrhunderts hat auf diesem Gebiete zu außerordentlichen Verbesserungen geführt, und namentlich sind es deutsche Maschinen, welche bei einer doppelt bis dreifach so hohen Leistungsfähigkeit einen Faden von früher unmöglicher Gleichmäßigkeit und Feinheit liefern.

Eine solche moderne Maschine ist in den Abb. 194 und 195 wiedergegeben und stellt eine Doppelflorkrempel mit Speiser und Florteiler für Asbest dar. In der schematischen Schnittzeichnung befindet sich links die automatische Speisevorrichtung. Ein geräumiger Behälter nimmt die aufgeschlossene Spinnfaser auf; durch ein Nadeltuch ohne Ende wird die erfaßte Faser nach oben geschafft, wobei ein auf- und abschwingender Kamm den Faserüberschuß zurückhält, also die Flockenschicht auf dem Nadeltuch vergleicht, zwei Nadelwalzen streichen die Flocken von dem Fördertuch ab und führen sie der mit einem Klappboden versehenen Schale einer Wage zu. Sobald ein bestimmtes, einstellbares Gewicht in der Schale enthalten ist, wird der Antrieb des Nadeltuches automatisch abgestellt und die Schale nach unten entleert. Die Flocken fallen hierbei auf ein Lattentuch ohne Ende, auf welchem sie zu einem der Fortbewegung des Lattentuches entsprechenden Streifen zusammengeschoben werden. Ist der Wagschalenboden geschlossen, so beginnt die Füllung von neuem, doch setzt die Entleerung so lange aus, bis das Lattentuch mit den darauf noch liegenden Fasern um eine bestimmte Strecke vorgerückt ist. Da jede Schalenfüllung auf einen stets gleich bleibenden Teil der Krempeloberfläche übernommen wird, hat man es in der Hand, durch die Ver-

änderung der Schichtenfüllung die Garnnummer einzustellen. Es folgt dann die eigentliche Krempel mit der Haupttrommel  $T$ , welcher zur gleichmäßigen Lagerung und Verteilung der Faser über die ganze Breite der Vorreißer vorgeschaltet ist, bestehend aus der Vortrommel  $V$  nebst den darüber befindlichen Aristerwalzen, der Vorwalze  $w$  und der Übertragungswalze  $z$ . Die Aufgabe der Krempel ist es, das aufgelockerte Gut in einzelne Fasern zu zerlegen und diese in gleichmäßiger Schicht möglichst parallel zueinander zu lagern. Die dünne Faserabfuhr wird durch den Abnehmer  $P$  in Form eines zarten Flores von dem Kratzentwischag der Haupttrommel  $T$  abgenommen, wobei der vorgelagerte Laufer  $l$  zur Hölzung der Fasern

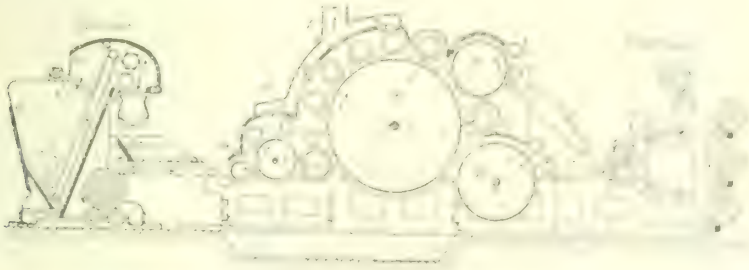


Abb. 194.

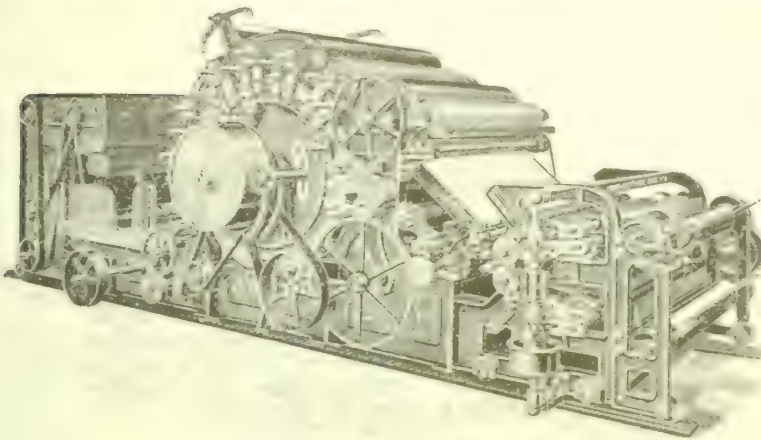


Abb. 195.

aus dem Kratzenbeschlage dient. In der vorliegenden Skizze werden durch den Abnehmer  $P$  nur die oberen Fasern als Flor abgenommen, während die tiefer im Kratzenbeschlag liegenden Fasern durch den nachfolgenden Abnehmer  $n$  mit vorgelagertem Laufer  $v$  als ein zweiter Flor gewonnen werden. Durch die Erzeugung dieser beiden Flores und ihre nachträgliche Wiedervereinigung durch übereinanderlagerung wird eine größere Gleichmäßigkeit in der Schichtendicke und damit auch in dem herzustellenden Garn erzielt. Um bei dieser Umwandlung der Faserlücken in den zusammenhängenden Flor Sandkörnchen und schwerere Partikel zu entfernen, ist unter dem Vorreißer und der Haupttrommel ein Rest angeordnet, durch welchen die Verunreinigungen hindurchfallen; außerdem sind Vor- und Haupttrommel durch eine aufklappbare Haube abgedeckt, an welcher durch einen Ventilator der bei der Faserbearbeitung entwickelte Staub sowie kürzere Fasern abgesaugt werden. Rechts in der Abbildung befindet sich der Florteller, durch welchen der in der ganzen

Arbeitsbreite der Maschine erhaltene Flor in 20–40 Streifen zerlegt wird, je nach der Anzahl der herzustellenden Fäden; jeder Streifen wird durch seitliches Hin- und Herrollen (Nitscheln) gerundet und liefert so das Vorgarn, aus welchem

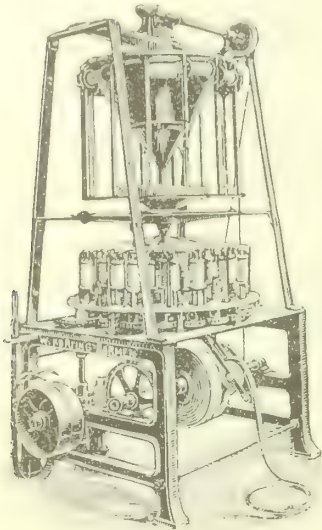


Abb. 196.

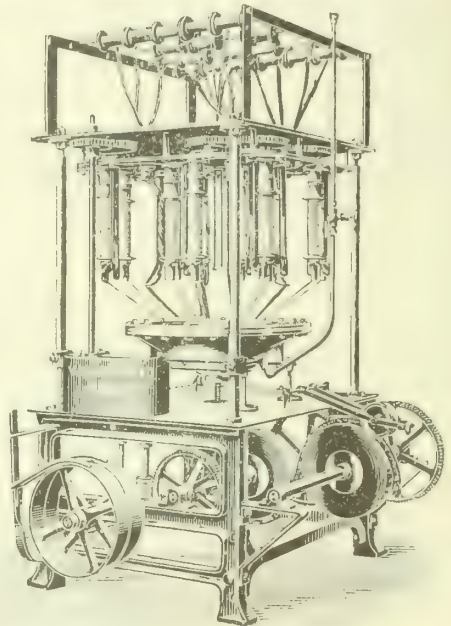


Abb. 198.

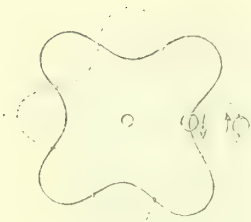


Abb. 197.

durch Drehen und Strecken das Feingarn erhalten wird.

Die Nummer eines Asbestgarnes wird angegeben durch diejenige Zahl von je 100 *m*, welche auf 1 *kg* gehen. Besonders für die feineren Garne gilt es, daß sie sich nicht aus reinem Asbest herstellen lassen. Man gibt in der Regel einen geringen Zuschlag

von Baumwollfaser; die schematische Abbildung zeigt, wie in diesem Falle die Baumwolle als ein dünner Watteflor unterhalb des Speisers zugeführt werden kann.

Das Asbestgarn findet eine vielfache Anwendung, ganz besonders in der Herstellung der Glühstrümpfe für Gasbeleuchtung, bei der Anfertigung von Perlenhängen für Beleuchtungskörper; dicke Asbestschnüre dienen vielfach zur Wärmeisolation. Die Fäden werden ferner in Webstühlen auf mancherlei Asbestgewebe

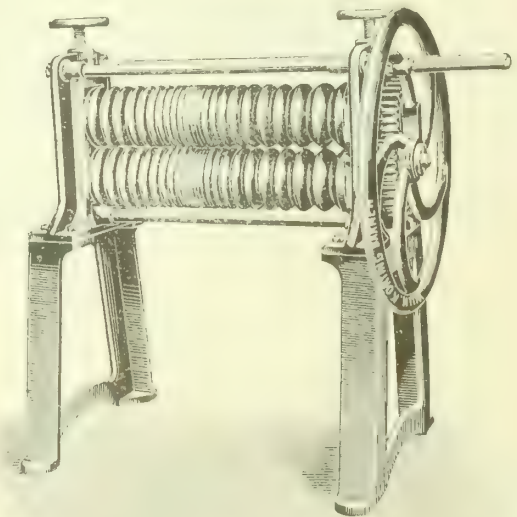


Abb. 199.

verarbeitet, aus denen Kleidungsstücke, Feuerwollschürzen, Tücher und Vorhänge u. dgl. hergestellt werden. Viel Asbestgewebe dient auch zur Anfertigung von Theatervorhängen und feuersicheren Divanbekäugen, wobei zur Erhöhung der Zerkleinerbarkeit vielfach Messingdrähte in die Kette eingezogen sind. Zu erwähnen sind ferner Asbestmatratzen, das sind Säcke aus Asbestgewebe, die mit loser Asbestfaser gefüllt sind; sie dienen z. B. als Isoliermittel für Dampfkessel auf Schiffen, Lokomotiven u. s. w.

Ein weiteres umfangreiches Spezialgebiet dieser Industrie ist die Herstellung von **Asbestpackungen**, wobei aus Asbestfäden durch Flechtmaschinen erzeugt werden, deren Innenraum mit Asbest oder anderen Stoffen angefüllt sein kann. Eine solche Flechtmaschine ist in der Abb. 196 wiedergegeben. Sie zeigt in der Mitte eine horizontale Scheibe, auf welcher eine große Zahl von Spulen mit Asbestgarn aufrecht steht. Oben ist ein kegelförmiges Hohlgefäß sichtbar, durch dessen Bodenöffnung eine Anzahl von Schnüren langsam nach unten gezogen wird, ein in der Mitte der Scheibe befindliches Loch passiert und auf dem Wege zwischen Hohlgefäß und Scheibe umklappen wird. Das Prinzip dieser Hohlkloppelmaschine ergibt sich aus der schematischen Abb. 197; mit Hilfe eines unter der Scheibe angeordneten Systems von Zahnrädern wird die eine Hälfte der Garnspulen im Sinne der ausgezogenen Linie, die andere Hälfte im Sinne der punktierten Linie bewegt, während die Enden der Garne an dem abwärts geführten Strang befestigt sind. Der fest umwickelte Strang tritt unten aus der Maschine aus und kann dort aufgerollt werden. Zur Herstellung von Talkumpackungen oder Kieselgurisolierschnüren wird in das trichterförmige Gefäß Talkum oder Kieselgur eingetragen; ein Rührwerk sorgt dafür, daß diese Pulver von den abwärts bewegten Schnüren gleichmäßig mitgenommen werden. Die Abb. 198 stellt eine Flechtmaschine mit hängenden Klöppeln dar; hier ist unten ein mit Dampf heizbarer Kupferkessel zum Schmelzen von Fett-, Paraffin-, Ceresinmischungen u. s. w. für die Herstellung von imprägnierten Packungen angeordnet. Die Packungen werden in außerordentlich mannigfaltiger Ausführung hergestellt; teils besitzen sie wie oben beschriebene, lockere Einlauffäden, teils sind sie von Grund auf geflochten; die Art der Fäden kann weitgehend variiert werden, indem sowohl Fäden vegetabilischer Fasern wie Metalldrähte mit verwendet werden; der Querschnitt der Packungen ist teils kreisförmig, teils quadratisch oder rechteckig. Um die fertige Packung auf ein bestimmtes Kaliber zu bringen, dient die in Abb. 199 wiedergegebene Kaliberwalze.

### **Die Pappenfabrikation.**

Sie umfaßt gleichzeitig auch die Herstellung des Asbestpapieres sowie der Asbesttauplatten und bedient sich derselben maschinellen Hilfsmittel wie die Papierfabrikation, wenn auch in einfacher Form. Als Rohmaterial dient der kurzfasrige Asbest sowie der Abfall, welcher beim Öffnen, Spinnen und Weben entsteht und sich in den Staubkammern angesammelt hat.

Um Asbestpappen zu erzeugen, wird der Rohstoff unter Zusatz von Wasser im Holländer zu einem gleichmäßigen dicken Brei zerfasert, dem man gleich im Holländer etwas Klebstoff beimischt, um ein besseres Zusammenhaften der Fasern in der Pappe zu erzielen. Als Klebstoff wird meist das sog. Kollodin verwendet, welches z. B. aus 20 kg Kartoffelmehl, etwa 80 kg Wasser und 5 kg Seifenlauge (36° Bé.) in einer Knetmaschine bereitet wird. Auf 100 kg Pappenfaser werden etwa 30 kg dieses Bindemittels brennt. Ist die Masse genügend dünn, so wird der Inhalt des Holländers unter Verdünnung mit Wasser in den Rührbottich gespült, vom

welchem aus er durch Schöpfräder den Pappenmaschinen zugeführt wird. Zur Verhinderung einer Entmischung ist in dem Bottich ein Rührwerk angeordnet. Die Umwandlung der losen Faser in Pappe erfolgt bekanntlich dadurch, daß aus dem stark mit Wasser verdünnten Stoff auf einem Siebe oder Filze durch Ablaufenlassen und Absaugen des Wassers ein dünner zusammenhängender Flor kontinuierlich erzeugt wird, der so lange auf einer Walze (Formatwalze) aufgewickelt wird, bis die so entstehende Pappe die gewünschte Stärke angenommen hat. Dies wird angezeigt durch ein kleines Lätewerk, welches auf die jeweilige Pappenstärke eingestellt wird. Mit Hilfe eines Messers oder einer Schnur, die in einer quer über die Walze laufenden Nut liegt, wird nun die Pappe aufgerissen und durch Arbeiter von der rotierenden Walze abgenommen, worauf die Aufwicklung des Flores von neuem beginnt. Man wendet hierfür sowohl Langsieb- wie Rundsiebmaschinen, letztere meist mit 2–3 Zylindern, an (s. Papierfabrikation). Die von den Walzen abgenommenen Pappen werden zwischen Preßtüchern übereinander gestapelt und kommen unter Zwischenschaltung starker Zinkplatten alsdann in eine hydraulische Presse, wo unter einem Drucke von 15–25 kg pro qcm ein großer Teil des Wassers entfernt wird. Nach dem Pressen besitzen die Pappen genügende Festigkeit, um zum Trocknen aufgehängt zu werden. Zu diesem Zweck werden sie an dem einen Ende zwischen dünnen Leisten eingeklemmt und an diesen in Trockenkammern oder Trockenkanälen aufgehängt. Die getrocknete Pappe läßt man, um ihr ein glatteres Aussehen zu geben, durch ein Satinierwalzwerk hindurchgehen und schneidet sie zum Schlusse auf die gewünschte Größe. Der Abfall wandert in die Holländer zurück. Zur Aufhellung der Farbe setzt man dem Asbest meist etwas weißen Ton (China clay) hinzu. In ähnlicher Weise stellt man Asbest-Kieselgurpappen her, indem man den Holländer beispielsweise mit 100 kg Asbest, 100 kg Kieselgur und 30 kg Kollodin beschickt.

Im Gegensatz zu der Asbestpappe und den später zu besprechenden Asbestbauplatten wird das Asbestpapier in kontinuierlicher Bahn mit Hilfe der Rundsiebmaschine hergestellt. Die auf den Rundsieben erzeugten Flore werden auf dem Filze zu einer ununterbrochenen Bahn von genügender Stärke übereinander gegautscht; die Bahn wird um einen oder mehrere mit Dampf beheizte Trockenzylinder herumgeführt, durch Längsschneider auf die gewünschte Breite gebracht und gleich aufgerollt.

Asbestpappe und Asbestpapier werden hauptsächlich auf Dichtungsringe und Formstücke, Asbestschalen, Kochteller u. s. w. verarbeitet. Die Herstellung erfolgt teils durch Ausstanzen oder Schneiden aus der fertigen Pappe, teils durch Pressen und Formen der mit Wasser geweichten Pappe.

Unter den Asbestbauplatten sind zwei voneinander grundverschiedene Materialien zu verstehen: Der Asbestschiefer und der Asbestzementschiefer. Der Asbestschiefer hat sich allmählich entwickelt aus den Superatorplatten des Ungarn NAGEL (*D. R. P.* 19808), welcher einen dicken Teig aus geholländertem Asbest und Zinkoxyd auf ein Eisendrahtnetz aufwalzte und dann mit einer konz. Chlorzinklösung imprägnierte, wodurch die Erhärtung herbeigeführt wurde. Heute stellt man die Asbestschiefer in folgender Weise dar: Guter Pappenasbest wird geholländert und hierauf im Holländer mit dem gleichen Gewicht gebrannten Magnesits gleichmäßig gemischt. Die Mischung wird in ähnlicher Weise, wie bei der Pappenfabrikation beschrieben, über die Rührbütte auf der Rundsieb- (event. auch Langsieb-) Maschine verarbeitet. Unmittelbar, bevor die einzelnen Flore auf der Formatwalze aufgewickelt werden, werden sie mit einer konz. Chlorzinklösung (etwa 50° Bé.) imprägniert. Zu diesem Zwecke wird kurz vor der Formatwalze quer über dem

Filze ein schmaler Kasten angeordnet, in welchem ein starrer Hohlzylinder, durch Hahn regulierbar, die Odorndlösung enthält. Die Übertragung der Lösung aus dem Kasten auf den Flor erfolgt durch eine rotierende Walzenbürste, welche unten in die Lösung eintaucht. Sobald die auf der Formatwalze aufgewickelten Före die gewünschte Dicke angenommen haben, werden die Pappen in üblicher Weise abgenommen und zwischen Preßtüchern aufgestapelt, um in ähnlicher Weise wie die gewöhnlichen Pappen auf etwa 25 *Atm.* pro *qcm* hydraulisch gepreßt zu werden. Man läßt sie einige Zeit unter diesem Drucke; durch die zwischen der Magnesia und dem Chlorzink sich abspielende Umsetzung tritt eine Erwärmung ein, welche die Erhärtung der Platten beschleunigt. Beim Herausnehmen aus der Presse sind die Platten bereits hart; man legt sie übereinander und überläßt sie einen Tag sich selbst, um den Erhärtungsvorgang, begünstigt durch die den Platten noch innewohnende Wärme, ungestört zu Ende laufen zu lassen. In diesem Zustand sind die Platten jedoch nicht wasserdicht; das in dem Bindemittel enthaltene Chlorzink, bzw. das durch Umsetzung daraus entstandene Chlormagnesium zieht infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften Feuchtigkeit an und verleiht — durch die ganze Platte hindurch; wollte man aber die hygroskopischen Salze durch Wässern entfernen, so würde in demselben Grade die Festigkeit des Bindemittels aufgehoben werden. Man hilft sich in der Weise, daß man die Platten mit einem wasserabstoßenden Überzug versieht, indem man sie nacheinander in ein Seifenbad und in eine Lösung von schwefelsaurer Tonerde einläßt. Hiermit werden die Platten getrocknet, durch Satinieren geglättet und zugeschliffen. So hergestellte Asbestschieferplatten sind auch bei der Verwendung im Freien längere Zeit wasserdicht; sobald aber der wasserabstoßende Überzug, der sich nur in den äußersten Schichten der Platte befindet, durch Wind und Wetter gelitten hat, hört die Wasserdichtigkeit auf, durch den Regen wird das in den Platten enthaltene Bindemittel immer mürber und lockerer, so daß bei starker Beanspruchung eine solche Platte schließlich vollständig zerfällt. Im Innenbau aber, überhaupt dort, wo sie vor dauernder Berührung mit Wasser geschützt sind, haben sich derartige Asbestschieferplatten, auch wenn sie nicht mit dem wasserabstoßenden Überzug versehen sind, sehr bewährt. Und das verdanken sie einer Reihe guter Eigenschaften; so sind sie verhältnismäßig sehr leicht, indem ihr Raumgewicht nur wenig über 1 liegt; trotz ihrer Festigkeit lassen sie sich leicht nageln, sägen, hobeln, fräsen; sie sind nicht feuergefährlich, da sie nichts Brennbares enthalten. Durch Zusatz mineralischer Farbkörper zur Hohländerbeschickung lassen sie sich beliebig färben; neben weißen Schieferplatten werden namentlich graue, rote und grüne erzeugt.

Diesen älteren Bauplatten an Haltbarkeit bei weitem überlegen ist der Asbestzementschiefer, in welchem der Portlandzement als Bindemittel für die Asbestfasern fungiert. Der erste, welcher aus diesen beiden Materialien vorzügliche Platten erzeugte, war L. HARTMANN in Vöcklabruck (Ob. Österr.), dessen Verfahren in Deutschland durch das *D. R. P.* 162329 (1900) geschützt wurde. Sein Patentspruch lautet: „Verfahren zur Herstellung von Kunststeinplatten aus hydraulischen Bindemitteln unter Anwendung von Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das unter Zusatz größer Mengen Wassers hergestellte innige Gemisch des hydraulischen Bindemittels und des Faserstoffes auf der Pappen- oder Papiermaschine verarbeitet, so daß die Abmahlung des hydraulischen Bindemittels erst nach Fertigstellung der Platten eintritt.“ Der Patentsanspruch behandelt nur die Erzeugung des Asbestzementgemisches im Hohländer und die Formung auf der Pappen- oder Papiermaschine zu Platten, läßt aber ein Moment, das zur Erzeugung brauchbarer Platten von höchster Wichtigkeit ist, ganz

auf acht, das ist ein enorm hoher Preßdruck, dem die Pappen nach ihrer Abnahme von der Formatwalze ausgesetzt werden müssen. Zur Herstellung geht man zweckmäßig von russischer Pappenfaser aus, welche wegen ihrer höheren Ergiebigkeit und Festigkeit trotz eines etwas höheren Preises für diesen Zweck der canadischen Faser vorzuziehen ist. Es werden etwa 70 kg russischer bzw. sibirischer Asbest im Holländer gemahlen und nach genügender Zerfeinerung mit etwa 500 kg langsam bindenden Portlandzements gemischt. Trotz des Mißverhältnisses zwischen Faser und Zementpulver läßt sich die Mischung auf der Lang- oder Rundsiebmaschine zu Pappenformen, welche möglichst bald nach der Abnahme von der Formatwalze der hydraulischen Pressung unterworfen werden. Je höher der Preßdruck ist, umso dichter und fester werden die Platten; für ein Format von  $50 \times 50 \text{ cm}$  beträgt er etwa 800000 – 1000000 kg, entsprechend etwa 400 kg pro qcm. Die gepreßten Platten werden zweckmäßig in eine Tauchvorrichtung gebracht, um durch zeitweises Eintauchen in Wasser das Abbinden des Zements zu befördern, und werden dann in einem kühlen, feuchten Raum mindestens vier Wochen aufgestapelt. Derartige Platten, welche z. B. unter dem Namen Eternitschiefer in den Handel kommen, dienen vorzugsweise als Ersatz des Naturschiefers zum Belegen von Dächern und Verkleiden von Außenwänden. Sind sie nicht gründlich erhärtet, so werfen sie sich unter dem Einfluß der einseitigen Bestrahlung und Erwärmung durch die Sonne. Ist aber der Erhärtungsprozeß sachgemäß durchgeführt, so stellen die Platten ein vorzügliches Baumaterial von hoher Festigkeit, Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit bei verhältnismäßiger Leichtigkeit dar, welches der Beanspruchung durch Wind und Wetter dauernd gewachsen ist. Seine Zugfestigkeit beträgt etwa 4,2 kg pro qmm, die Biegezugfestigkeit wird mit 6,4 kg angegeben. Mit dem Sinken des Preßdruckes werden die Platten poröser, durchlässiger für Wasser und verlieren an Festigkeit. Derartige Platten können dafür aber in größeren Formaten dargestellt werden und sind für die Innenverkleidung durchaus geeignet. Auch der Asbestzement-schiefer kann durch Zusatz von Mineralfarben zur Holländermischung gefärbt werden. Die Abwässer dieser Pappen- und Plattenfabrikation passieren vor dem Verlassen der Fabrik Klärbassins, in denen sich die mitgeführten Fasern und sonstigen schwereren Partikel als Schlamm zu Boden setzen.

Im Anhang zu den Bauplatten sind hier noch die Hochdruckdichtungsplatten oder „It-Platten“ anzuführen, welche aus gut aufgeschlossener Asbestfaser und bester Kautschuklösung neben etwaigen anderen Zusätzen, wie Schwefel, färbenden Stoffen u. s. w., durch Walzen auf dem sog. „It-Walzwerk“ hergestellt werden; näheres hierüber vgl. unter Kautschuk.

### ***Sonstige Anwendungsgebiete des Asbestes.***

Soweit die mannigfaltige Verwendung des Asbestes im Laboratorium in Betracht kommt (zum Filtrieren in Gooch-Tiegeln, in der Elementaranalyse, als Träger für Kontaktstoffe u. s. w.), sei nur daran erinnert, daß der hauptsächlich in Frage kommende Serpentin-asbest Krystallwasser enthält, das erst durch kräftiges Glühen entfernt wird, und daß er weiter durch Säuren, selbst verdünnte organische, angegriffen wird. Für Zwecke der anorganischen Analyse wird der Asbest daher zweckmäßig durch Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure vollständig zersetzt, so daß nur die in Faserform zurückbleibende Kieselsäure tatsächlich benutzt wird. Man vergesse nicht, diese durch Glühen vom chemisch gebundenen Wasser und anhaftender organischer Substanz zu befreien.

Eine eigenartige technische Verwendung hat der durch Säuren gereinigte Asbest als Reinigungs-, Putz- und Poliermittel gemäß D. R. P. 201862 gefunden. Beim trockenen Aufbürsten des faserigen Materials, besonders auf angelaufene Edelmetalle, werden die Bestandteile der Anlaufschicht von ihm aufgenommen und festgehalten, so daß das Mittel besonders zum Reinigen und Polieren von Metallwerkzeugen auf Stoffen geeignet ist. Staub und Schmutz werden von den Fasern so vollständig aufgenommen, daß keinerlei Übertragung auf den die Stücke umgebenden Stoff zu befürchten ist. Für diesen Zweck wird das Mittel unter dem Namen „Der Spilliers Tressenputz“ in den Handel gebracht.

Nicht unbedeutende Mengen Asbest dienen als Bier- und Weinfilterfaser. In Betracht kommt hierfür ein möglichst reines, leichtes, wenn auch kurzes Fasermaterial, welches beim Eintragen in die zu filtrierenden Flüssigkeiten die feinen Trübstoffe an sich zieht und zu Boden reißt. Auch hierbei ist auf die Angreifbarkeit des Asbestes durch schwache organische Säuren Rücksicht zu nehmen, indem man notigenfalls den Asbest vorher mit verdünnter Salzsäure behandelt, zu ihrer Einführung das Material auf der Maschine zu Pappen formt und letztere in einer Exsiccationskammer auf die gewünschte Feinheit maldt. Unter Umständen aber kann auch die dem Asbest stets anhaftende organische Substanz den Geschmack der zu reinigenden Flüssigkeit nachteilig beeinflussen.

Von Bedeutung sind ferner die Asbest-Isolierkompositionen, welche zur Umkleidung von Dampfrohren zwecks Verhütung der Wärmeabstrahlung dienen. Derartige Mischungen müssen sich in angefeuchtetem Zustande möglichst bequem auf die Rohre auftragen lassen, sie müssen sehr leicht und von lauter feinen Poren durchsetzt sein, da die in diesen Poren stagnierende Luft die beste Wärmeisolation gewährt. Ein Hauptbestandteil dieser Kompositionen bildet daher die Kiesgurte, von denen auch Korkpulver, Asbestfaser, Kuhhaare, zerfasertes Papier dienen zum Zusammenhalten des Pulvers; endlich werden Dextrin, Gips, hochplastischer Ton, bzw. Lehm, oder ähnliche Stoffe als Bindemittel hinzugesetzt.

Ein weiteres Produkt, dem die Aufgabe zufällt, alle in dieser Industrie sich ergebenden, sonst nicht weiter nutzbaren Abfälle zu verwerten, ist der Asbestmörtel. Der Schlamm aus den Klärbassins der Pappens- und Seilseilfabrikation, die sonstigen Abfälle der letztgenannten, die steinigten Rückstände aus dem Filtern, alle diese Materialien werden durch Passieren einer Schleudermühle zerkleinert und unmittelbar vor der Verwendung etwa mit dem gleichen Gewicht Zement und der nötigen Menge Wasser zu einem dicken Brei angemacht, der nach Art des Rabetzputzes auf ein aufgespanntes Drahtgewebe aufgetragen wird.

STATISTIKES. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ausbeute an dem wichtigsten Erzeugnis im Jahre 1900/01:

	1900	1901	1902	1903
Canada	27 111	28 000	30 000	30 000
Vereinigte Staaten Amerikas	12	15 000	14 000	14 000
England	100	100	100	100
Capkolonie	41	41	41	41
China			41	41

Die Tabelle läßt deutlich die steigende Tendenz in der Verwertung des Asbestes erkennen.

Über die Produktion von Asbest liegen besonders ausführliche Angaben in dem Buche „Chrysotile Asbestos, its occurrence, exploitation, milling and uses von FRITZ CIRKEL“, II. Aufl. Ottawa 1910, Veröffentlichung des Departement of Mines (Mines Brand) vor.

Angaben über die Produktion in den Vereinigten Staaten und in Canada hat DILLER im Bd. II der „Mineral Resources of the United States“, 1911, gemacht. Die Produktion in engl. *t* an Asbest in den Vereinigten Staaten betrug 1911 7604 *t* im Werte von 119935 Dollars und stammt aus den Staaten Arizona, Georgia, Vermont, Wyoming, Kalifornien. Die größte Produktion weist aber Canada (Provinz Quebec) auf, dessen Produktion von 8756 *t* im Jahre 1895 auf 100893 im Wert von 2,92 Mill. Dollars im Jahre 1912 gestiegen ist. Eine erhebliche Bedeutung weist auch die russische Produktion auf. Der deutsche Import an Asbest betrug in den letzten Jahren 12334 *t* (1911) und 14790 *t* im Jahre 1912 im Gesamtwert von 3,8 bzw. 4,56 Mill. M.

Canada lieferte 1912 hiervon mehr als die Hälfte (7919 *t*), während der Rest der Einfuhr auf die Vereinigten Staaten (3723 *t*, zum Teil wohl ebenfalls canadischer Provenienz), auf Rußland (2208 *t*) und Britisch-Südafrika (504 *t*) entfiel. Die Ausfuhr von 1872 *t* im Werte von 936000 Dollars ging nach Österreich-Ungarn, der Schweiz und Italien. Im wesentlichen dürfte es sich hierbei um Wiederausfuhr handeln.

**Literatur:** VENERAND, Asbest und Feuerschutz. Hartleben. Wien, Pest, Leipzig. — CONQUIST, Das Ganze der Asbestverarbeitung. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin. — CIRKEL, Chrysotile asbestos. II. Auflage, Ottawa 1910, Govern. Print. Bur. — ROHN, Die Spinnerei in technologischer Darstellung. Jul. Springer, Berlin 1910. — JONES, Asbestos and Asbestic. London 1897. — SPONAR, Das Mineralgespinnst Asbest. *Kunstst. I.* [1911], 245, 285, 308. — WENINGER, Erzeugung von Asbestzementschieferpappen. *Ztschr. Der Papierfabrikant* 1912, 247. — SCHRADER, Säurebeständige Asbestfabrikate für die chemische Industrie. *Ch. Ztg.* 1897, 285. — VAN DER BELLEN, Über die Bildung von Asbest auf mechanischem Wege. *Ch. Ztg.* 1900, 284; Beiträge zur Kenntnis des Asbestos. *Ch. Ztg.* 1900, 392. — REIDEMEISTER, Über sog. Asbest. *Ch. Ztg.* 1900, 537; Die canadische Asbestindustrie. *Ch. Ztg.* 1906, 767. F. Spitzer.

**Aseptinsäure**, Acidum aseptinicum oder asepticum, hieß eine Lösung von 3 T. Salicylsäure (oder auch Kresotinsäure) und 5 T. Borsäure in ca. 1,5% iger Wasserstoffsuperoxydlösung. Empfohlen als Antisepticum, auch zur Eierkonservierung.

Zernik.

**Aseptol** = 33 $\frac{1}{3}$ % ige Lösung von o-Phenolsulfosäure. Unter gleichem Namen kam von Schweden aus eine aromatisierte wässrige Lösung von oxychinolinsulfosaurem Kalium und Seife in den Handel.

Zernik.

**Asferryl** (C. SÖRGER, Frankfurt a. M.), früher Asferrin, ist das saure Ferrisalz einer komplexen Arsenweinsäure. Die Darstellung beruht darauf, daß Ferriarseniat in Weinsäure sich löst; aus dieser Lösung ist Asferryl abgeschieden. Grünlichgelbes, lichtempfindliches Pulver mit 20% Fe und 26% As wasserfrei, wasserhaltig (10% H<sub>2</sub>O) 18% Fe und 23% As. 1907 als Arseneisenpräparat empfohlen; blieb ohne Bedeutung.

Zernik.

**Ashberrium-Metall, Ashberrymetall**, s. Britanniametall.

Oberhoffner.

**I-Asparagin** 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$$
 kommt im Spargel vor; es bildet große

glänzende, links-hemiedrische, rhombische Krystalle von tadem, widerlich kühlendem Geschmack. *Schmelzp.* im geschlossenen Rohr 226–227° (Zers.); *D* 1,552. Die Substanz dreht das polarisierte Licht in rein wässriger oder alkalischer Lösung links, in saurer rechts. Sie ist in heißem Wasser ziemlich, in Alkohol und Äther nicht leicht löslich.

Zur Darstellung wird der Saft von Schwarzwurzeln, gekeimten Wicken, Erbsen oder Bohnen aufgeköcht, filtriert und eingedampft. Die Verbindung wird durch Quecksilbernitrat gefällt (R. PIRIA, *A.* 68, 343 [1848]; L. A. GOSSET, *B.* 15, 291 [1866]; L. SUGGILL, *B.* 15, 280 [1883]).

Asparagin gilt als „Eiweißsparer“ bei der Ernährung des tierischen Körpers, ohne das Eiweiß ersetzen zu können.

Anwendung gegen Gicht und Harnsteinkrankheit. Die Quecksilberverbindung  $Hg(C_4H_7O_2N)_2$  erhalten durch Ausfällung aus Quecksilberacetat in Asparaginsäurelösung. Syphilis angewendet.

**Asphalt** ist der griechische Ausdruck für Erdpech und ist später für solche Bitumina angewendet worden, die natürlich vorkommend, schwarz, brennbar und schmelzbar sind. Im Laufe der Zeit hat sich der Begriff erweitert und es auch für solche Materialien gebraucht worden, die ähnliche Bedingungen erfüllen, auch wenn sie künstlich hergestellt wurden, wie z. B. Steinkohlenpech. Ein gewisser Unterschied zwischen beiden besteht insofern, als die natürlichen vorkommenden Asphalte in der Regel als Asphalte bezeichnet werden, während die künstlich erzeugten gewöhnlich den Namen Pech führen. Eine scharfe Trennung der natürlichen und künstlichen Produkte ist weder nach der Herleitung, noch nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften herzustellen, da ein allmählicher Übergang von dem einen zum andern stattfindet. Zwischen den Endgliedern der Reihe, z. B. zwischen Naturasphalt und Steinkohlenpech, bestehen allerdings gewisse Unterschiede.

Der Asphalt ist schon seit langen Zeiten bekannt, u. zw. nicht nur seinem Vorkommen, sondern auch seiner technischen Verwendung nach. Schon in der Bibel wird angeführt, daß beim babylonischen Turmbau Asphalt als Bindemittel verwendet worden ist, ebenso beschreiben HERODOT und PLINIUS die Gewinnung und Verwendung von Asphalt, und der Name findet sich schon bei ARISTOTELES. Asphalt selbst ist weitverbreitet auf der Erde, wenn er sich auch selten rein in großen Mengen auf einmal vorfindet. Am meisten verbreitet ist er als bituminöser Kalkstein, d. h. Kalkstein, der mit geringen oder größeren Mengen Asphalt imprägniert ist, wie er auch zum Bau von Asphaltstraßen verwendet wird. Solche Vorkommen befinden sich in Italien, Schweiz, Frankreich, Deutschland, Nordamerika und an vielen anderen Stellen mehr. In wesentlich reinerem Zustand kommt er auf der Insel Trinidad, in Venezuela, in Cuba, Californien und in der Türkei vor. Während beim Asphaltgestein die anorganischen Bestandteile ihrer Menge nach überwiegen, bestehen die zuletzt genannten Asphaltvorkommen zum großen Teil aus Asphalt mit nur geringen Beimischungen. Es finden sich sogar natürliche Asphalte, die fast frei von anorganischen Bestandteilen sind. Schließlich findet er sich noch in mehr oder weniger dickflüssiger Form als Maltha (Bergteer) oder flüssiger Asphalt und bildet als solcher gewissermaßen einen Übergang zum Erdöl, dem er unserer jetzigen Kenntnis nach ja seinen Ursprung verdankt.

Es seien zunächst kurz einige der hauptsächlichsten Asphaltvorkommen beschrieben. Das größte zurzeit bekannte Vorkommen dürfte wohl das von Trinidad sein. Hier findet sich in der Nähe der Ortschaft La Brea auf einer kleinen Halbinsel, nicht weit vom Meer entfernt, ein regelrechter See von Asphalt, etwa 40 ha groß und von außerordentlicher Tiefe. Das Material besteht aus etwa 40% Asphalt und etwa je 30% Wasser und Mineralbestandteilen. Es bildet zurzeit die ergiebigste Quelle für Asphalt, und jährlich werden zurzeit über 200.000 t abgebaut, was ist mehr, als von allen anderen Asphaltvorkommen zusammengekommen. Das Material wird durch Hacken direkt von der Oberfläche gewonnen, wird in unregelmäßig geformten Blöcken dann in Kabelbohrungen geladen (Abb. 209), die sich direkt in die Transportschiffe entfernen. Es wird am Verbrauchsorte dann durch Rationierung gereinigt. Die Rationierung besteht in einem Aufschmelzen des Materials und Ver-

jagen des anhängenden Wassers. Es entsteht dann ein Produkt, das ziemlich 60% Bitumen enthält. Ein weiteres bedeutendes Vorkommen findet sich nicht weit von der Insel Trinidad, im gegenüberliegenden Venezuela bei der Ortschaft Guanoko. Es bildet den Bermudezsee. Hier quillt der flüssige Asphalt



Abb. 200.

ständig aus Quellen und Kratern (Abb. 201) und verdickt an der Luft, wobei das sehr weiche Material fest wird. Der Bermudez-Asphalt ist weicher als der Trinidad-Asphalt und wesentlich reiner. Während der Trinidad-Asphalt im raffinierten Zustande nur etwa 56% Bitumen enthält, steigt der Bitumengehalt im Bermudez-Asphalt auf 90–95%. Ähnliche, wenn auch nicht so bedeutende Vorkommen von ziemlich reinem Asphalt sind in Mexiko an verschiedenen Orten festgestellt worden, ebenso in Californien

bei La Patera. Ein weiteres Vorkommen findet sich in Cuba in der Nähe von Matanzas. Sehr reines Material wird ferner am Toten Meere gewonnen, teilweise schwimmt das Material auf der Oberfläche des sehr salzreichen Wassers. Ein besonders reines Material stellt der Gilsonit dar, der in Colorado und Utah gewonnen



Abb. 201.

wird. Er ist ein tiefschwarzes, glänzendes Material, fast zu 100% aus reinem Bitumen bestehend. Verschieden davon, wenn auch gleichfalls sehr rein, ist der Grahamit vom Aussehen der Steinkohle und im Gegensatz zum Gilsonit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Asphalthaltiges Gestein findet sich in der Nähe von Ragusa in Sizilien, von wo aus es in großer Menge gewonnen und verschifft wird. Ein großer Teil des in Deutschland verwendeten Stampfasphaltes stammt von dort. Weitere Lager finden sich in den Abruzzen bei Letto-manopello, die gleichfalls ausgebeutet werden, teilweise nicht allein auf Asphaltgestein, sondern auf reineren Asphalt, der durch Ausschmelzen reicherer Gesteins erhalten wird. Eine der wichtigsten und auch am längsten bekannten Lagerstätten ist die im Val de Travers im Kanton Neuchatel. Diese Lager waren schon im Jahre 1712

von Eirinis, einem griechischen Arzt, entdeckt und teilweise auch ausgebeutet worden. Frankreich hat Lager bei Seyssel an der Rhone, an der Bahn von Genf nach Culoz, 50 km von Genf entfernt. Die Lager liegen treppentörmig übereinander und werden gleichfalls zurzeit ausgebeutet. Deutschland hat Lager bei Lobsann im

Elsaß, ferner bei Limmer und Vorwohle in Hannover. Die letzteren Lager sind jedoch nicht sehr reich an Bitumen, durchschnittlich etwa 5–6%, und das Material muß deshalb zur Herstellung von Stampf- und Gullasphalt noch mit reinem Bitumen angereichert werden.

Große Mengen sog. Asphalt werden ferner künstlich gewonnen, einmal hinterbleibt er als Rückstand bei der Destillation des Steinkohlenteers in Mengen von etwa 50–60%. Dieser Asphalt oder Pech, wie das Material besser genannt wird, ist vollkommen verschieden von Naturasphalten, da es im wesentlichen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Näher kommt dem Naturasphalt schon das Braunkohlenteerpech, resultierend bei der Destillation der Raffinationsabfälle der Braunkohlenteerindustrie, und schließlich bilden die sog. Petrolpeche, die als Rückstand bei der Destillation von Rohpetroleum hinterbleiben, das eigentliche Bindeglied nach den natürlichen Asphalten. Sie werden im größten Maßstabe namentlich in Amerika gewonnen, wo einmal in den asphaltischen Rohölen ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für ihre Darstellung vorhanden ist, zum andern auch für ihre Darstellung ein Bedürfnis vorliegt, infolge der dort angewandten Methoden des Straßenbaues. Man kann sagen, daß, je mehr ein Rohöl schon vorgebildeten Asphalt enthält, um so mehr sich der bei seiner Destillation hinterbleibende Asphaltückstand dem Naturasphalt nähern wird.

Nachfolgend sind Eigenschaften und Zusammensetzung von einigen Asphalten angegeben:

Herkunft des Asphaltes	Aussehen	Bitumengehalt	Schmelzp.	Spez. Gew.	Mineralbestandteile
Trinidad	braunschwarz	50%	84°	1,40	45%
Bermudez	schwarz, glänzend	96%	65°	1,057	3%
Gilsonit	tiefschwarz, glänzend	100%	über 100°	—	—
Grahamit	schwarz, steinkohlen- ähnlich	100%	unschmelzbar	—	—
Italienischer Asphalt	graubraun bis schwarzbraun	10–25%	schmilzt nicht, zerfällt beim Erhitzen in Pulver	—	75–90%
Selenitza	—	ca. 75%	über 100°	—	—
Cuba	schwarzbraun	ca. 70%	über 100°	1,30	22%
Californischer von La Patera	schwarzbraun	50%	über 100°	1,38	40%
Ölpech von Baku	schwarz	92%	60°	1,1	Spuren
Ölpech von Californien „D“ Grade	schwarz	90%	ca. 70°	—	Spuren
Braunkohlenpech	schwarz, glänzend	90%	85°	über 1	Spuren
Steinkohlenteerpech	schwarz, glänzend	ca. 80%	über 100°	über 1	sog. freier Kohlenstoff 20–40%

## Deutscher Asphalt (angereichert):

Lösliches Bitumen mit 2,61 % Schwefel . . . . .	10,27 %	Kohlensaures Magnesium . . . . .	0,84 %
Unlösliches Bitumen, Gips, Alkalien . . . . .	0,62 %	Feuchtigkeit . . . . .	0,25 %
Kieselsäure inkl. Sand, bzw. Gangart . . . . .	3,71 %	Kohlensaures Calcium . . . . .	82,46 %
Eisenoxyd und Tonerde . . . . .	1,85 %		

Die Eigenschaften der Asphalte. Die Asphalte zeigen je nach ihrem Vorkommen vollständig verschiedene Eigenschaften. Man findet Asphalte, die infolge des geringen Bitumengehaltes fast gewöhnlichen Steinen ähnlich sind, ferner solche, die rein, spröde und hochglänzend sind, und schließlich solche, die mehr einem Rohöl ähneln. Um die wirklichen Eigenschaften des Bitumens, wie es in den Asphalten und Asphaltgesteinen enthalten ist, prüfen zu können, muß man stets auf das reine Bitumen zurückgehen, das durch Extraktion aus den Asphalten gewonnen werden kann. Untersucht man dieses reine Bitumen, so findet man, daß es zum allergrößten Teil aus Kohlenstoff, dann Wasserstoff, wechselnden Mengen Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff besteht.

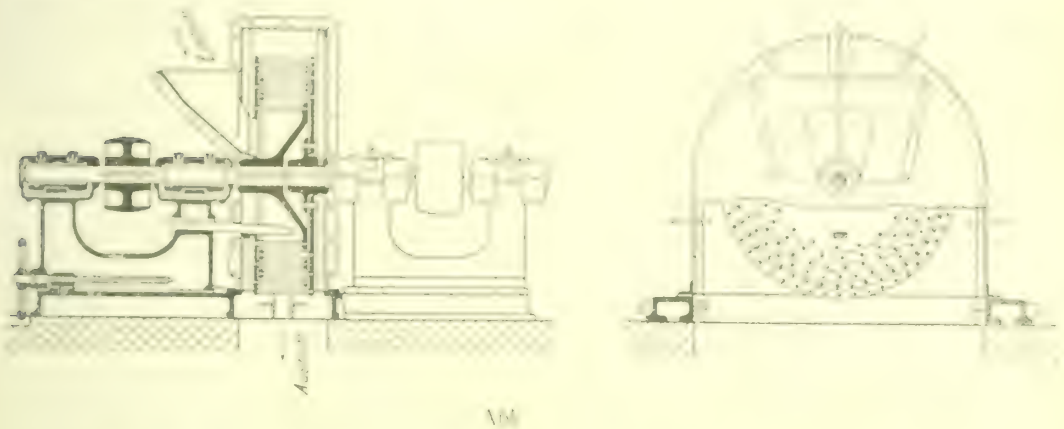
Viele der Asphalte sind zu hart und spröde, um gleich Verwendung zu finden. Bei einigen derselben, z. B. bei Lackasphalten, wie Gilsonit und Grahamit, ist die Härte erwünscht, bei anderen wieder, wie bei Trinidad-Asphalt, muß sie je nach dem Verwendungszweck durch Zusatz von schwersiedenden Ölen vermindert werden. Als solche Öle dienen mit Vorteil die flüssigen Asphalte, die sich entweder in der Natur vorfinden oder, wie es meistens der Fall ist, als Rückstand bei der Destillation von asphaltischen Erdölen hinterbleiben.

Verwendung. Die Verwendung der Asphalte ist äußerst vielseitig, und es ist wohl kaum ein Gebiet der Technik zu finden, mit dem sie nicht in irgend welcher Weise im Zusammenhange stehen. Das Hauptverwendungsgebiet ist jedoch und wird auch voraussichtlich in Zukunft bleiben: der Straßenbau. Hierfür finden sowohl das Asphaltgestein wie auch der reine Asphalt Verwendung. Eine der ältesten Formen ist die Anwendung des Asphaltgesteins zum Bau von Stampfasphaltstraßen. Die bitumenhaltigen Kalksteine zerfallen in der Wärme zu einem feinen Pulver dadurch, daß das in ihnen enthaltene Bitumen schmilzt. Komprimiert man nun während des Erkaltes dieses Pulver, so bildet es nach dem Erkalten eine zusammenhängende harte Masse, wie wir sie als Oberfläche der Stampfasphaltstraße sehen. Man unterstützt dieses Zerfallen in der Technik durch vorheriges Zerkleinern des Asphaltgesteins, das meistens mit Hilfe von Desintegratoren geschieht.

Die Desintegratoren (Abb. 202) bestehen aus Trommeln, in deren Innern sich mit großer Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung mehrere runde Körbe bewegen, die mit einer großen Anzahl von Stäben besetzt sind. Die zu zerkleinernden Materialien treffen auf die Stäbe auf und werden gegen den nächsten in entgegengesetzter Richtung sich bewegenden Korb geworfen, von diesem abermals weggeschleudert, so daß infolge der Wucht des Aufprallens an die Stäbe eine vollständige Zerkleinerung eintritt. Solche Desintegratoren werden von verschiedenen Firmen in Deutschland, wie KRUPP-Magdeburg, Maschinenfabrik LUTHER-Braunschweig, MÖLLER-Brackwede und einer großen Anzahl anderer erbaut.

Das Pulver wird dann entweder auf flachen Darren oder auch in rotierenden Trommeln erhitzt (auf etwa 100–120°) und dann im erhitzten Zustande auf die vorher vorbereitete Straßenoberfläche gebracht. Für Stampfasphalt dient gewöhnlich als Untergrund eine Betonschicht, die eigentlich die Last des Verkehrs trägt, während die darübergelegte Asphaltdecke nur mit einem Teppich zu vergleichen ist, der den Schall dämpft, die Straße stets glatt und sauber und zu gleicher

Zeit unangreifbar für Feuchtigkeit erhält. Das heiße Pulver wird so hoch aufgeschüttet, daß es nach dem Komprimieren eine Dicke von 1–5 cm Stärke bildet. Die Kompression geschieht zunächst in der Regel durch Walzen mit leichten Handwalzen und nachfolgende Kompression mit Hilfe von Handrampfern. Stampfmaschinen sind wohl versucht worden, haben aber bis jetzt wenig Anklang gefunden. Die Stampfasphaltpflasterung hat sich namentlich in Deutschland große Beliebtheit erworben, und in Berlin sind schätzungsweise 4 Mill. qm Straße damit versehen. Zur Stampfasphalt Herstellung eignet sich nur ein Asphaltgestein von etwa 10–11 % Bitumengehalt. Man ist also dabei an eine sorgfältige Auslese des Materials gebunden. Teilweise hat man auch versucht, wie z. B. in Deutschland, in ärmerem Gestein durch Anreicherung mit reinem Asphalt den Bitumengehalt zu erhöhen. Geht man mit dieser Erhöhung des Bitumengehaltes weiter, so beginnt die Masse nicht nur pulverförmig, sondern sogar flüchtig zu werden und bildet in dieser Form die Grundlage des Gußasphaltes. Der Gußasphalt besteht aus Asphaltsteinnmehl, konz. Bitumen in solcher Quantität, daß das Ganze beim Erwärmen flüssig wird, und Kies.



AM

Das konz. Bitumen führt in dieser Industrie den Namen „Goudron“. Der Goudron ist demnach ein Gemisch von härterem Asphalt mit hochsiedenden Mineralölen in solcher Menge, daß das Gemisch einen gewissen Grad der Weichheit und Knetbarkeit erlangt. Die Herstellung des Goudrons geschieht dadurch, daß man den Asphalt, wie z. B. Trinidad-Asphalt, aufschmilzt, am besten, wenn auch in der Kleinindustrie noch wenig angewendet, mit Hilfe von indirektem Dampf, um eine Überhitzung und Zersetzung zu vermeiden, und in den flüssigen Asphalt dann das Flußöl einrührt. Die Temperatur soll bei der Herstellung nicht mehr als 180–200° betragen, um eine Zersetzung des Asphaltes zu vermeiden. Der Zusatz an dem Flußöl kann je nach den Erfordernissen 5–15 %, wenn man ein Destillat, oder 20–40 %, wenn man einen Rückstand verwendet, betragen. Der Goudron wird nach dem Aufschmelzen entweder direkt auf Mastix verarbeitet, oder, wenn man ihn aufheben oder versenden will, in Fässer gefüllt, die mit Kalkmilch oder Leimbrühe ausgeschwenkt sind.

Der Mastix (Asphaltmastix) enthält etwa 15–20 % Bitumen und wird aus gemahlenem Asphaltstein und Goudron in solchem Mengenverhältnis hergestellt, daß das Gemisch den gewünschten Bitumengehalt erhält. Die anzuwendenden Mengen richten sich nach dem Bitumengehalt des Asphaltsteinnmehles. Angenommen, das Asphaltgestein enthält 10 % Bitumen und man will auf einen Mastix von 20 % Bitumen kommen, so muß man etwa 20 % Goudron von 90–75 % Bitumengehalt

zulagen. Die Herstellung des Mastix geschieht in mit direktem Feuer geheizten Trommeln, die im Innern ein Rührwerk haben, damit das Gemisch nicht am Boden anbrennt. Teils wird der Mastix direkt auf die Baustelle gefahren und zu Gußasphalt verarbeitet, teils auch in Brotform gegossen und in dieser Form aufbewahrt und versandt. Beifolgend ist die Form einiger solcher Brote dargestellt. (Abb. 203.)

Beim Gebrauch wird der Mastix wieder aufgeschmolzen, mit reinem, getrocknetem Kies versetzt und in Breiform auf die Straße, den Fußweg oder sonstigen Untergrund gebracht, mit Spachteln ausgestrichen und verrieben und bildet nach dem Erkalten die Gußasphaltdecke. Der Gußasphalt ist gegenüber dem Stampfgehalt reicher an Bitumen und enthält etwa durchschnittlich 13–14% Bitumen, wenn auch Abweichungen, namentlich nach oben, vorkommen. Man muß bei der Gußasphalt-herstellung vor allem auch auf das Klima des Ortes, wo er angewendet werden soll, Rücksicht nehmen. In heißen Gegenden empfiehlt sich ein bitumenärmerer Gußasphalt, damit er in der Hitze nicht zu weich wird, in kalten Gegenden dagegen ein bitumenreicherer, damit er im Winter nicht reißt und bröckelig wird. Der Guß-



Abb. 203.

asphalt hat vor dem Stampfasphalt den Vorzug, daß er etwas rauher ist und keiner kostspieligen Vorrichtung beim Verlegen bedarf. Er wird gern zum Bedecken von Fußwegen, Bahnsteigen, Fabrikfußböden u. dgl. verwendet.

Eine namentlich in Amerika vielgebrauchte Form für die Straßenasphaltierung ist der Walzasphalt. Der Walzasphalt verdankt seinen Namen dem Umstand, daß er weder durch Stampfen, wie der Stampfasphalt, noch durch Gießen, wie der Gußasphalt, hergestellt wird, sondern daß seine Kompression durch Walzen erfolgt. Der Walzasphalt geht vom gewöhnlichen Stein- und Sandmaterial aus, das bitumenfrei ist. Die Mineralbestandteile werden vorher erhitzt, so daß sie mit verflüssigtem heißen Asphalt umkleidet werden können. Das Gemisch von Steinmaterial und Bitumen wird dann auf die Straße gebracht, ausgebreitet und durch Walzen mit leichten Dampfwalzen komprimiert. Beim Erstarren werden dann die einzelnen Mineralbestandteile durch das Bitumen fest miteinander verbunden. Man unterscheidet verschiedene Formen des Walzasphaltes. Der Asphaltmakadam besteht im wesentlichen aus Steinmaterial, dessen Zwischenräume durch Grus und Sand ausgefüllt sind. Dieses Gemenge, etwa zu zwei Dritteln aus Steinen, einem Drittel aus feinem Kies und Sand bestehend, erfordert zu seiner Bindung etwa 5–8% Bitumen. Bei sehr heißem Wetter kann man auch einfach Asphaltmakadam dadurch herstellen, daß man die trockenen Steine, wie sie auf die Straße gebracht und leicht eingewalzt sind, mit flüssigem Bitumen übergießt und sie so miteinander verkittet. Für sehr schweren Verkehr gibt man auf die Asphaltmakadamdecke noch eine Schicht eines Gemenges von feinem Sand, Steinstaub und Bitumen. Dieses Gemenge braucht etwa 10–12% Bitumen zur Bindung. Es bildet dann den sog. Sheetasphalt. Der Walzasphalt hat in Amerika eine Bedeutung erlangt, von der in Europa verhältnismäßig nur wenig bekannt ist, und es mögen zurzeit schätzungsweise etwa 180 Mill. qm Walzasphalt in den Vereinigten Staaten liegen, während alle Guß- und Stampfasphaltstraßen in Europa zusammen genommen nur etwa 20–30 Mill. qm ausmachen mögen. In neuester Zeit bemüht man sich, auch in Europa diese Form einzuführen, vor allem da sie billiger ist als die anderen Methoden und im Gegensatze zum Stampfasphalt kein Betonfundament erfordert, sondern direkt auf die vorhandene Straßenoberfläche, die ev. erst planiert wird, aufgebracht werden kann.

Während beim Bau von Asphaltstraßen einer der Hauptzwecke des asphaltischen Überzugs der ist, die Straße gegen Einwirkung der Feuchtigkeit unempfindlich zu machen, ist dies der Hauptzweck bei der Verwendung des Asphaltes zu Isolationen. Solche Isolationsarbeiten kommen vor bei Hausbauten, beim Bau von Tunnels und von unterirdischen Gewölben u. dgl. m. In früherer Weise wurden solche Isolationen schon im Altertum bei Bauten vorgenommen, z. B. in Babylon. Jetzt bedient man sich dazu vor allem der mit Asphalt getränkten Isolierplatten. Die Durchtränkung von Isolierpappe, einer Wollfilzpappe, die event. auch noch mit Gewebeschiebt versehen sein kann, um sie haltbarer zu machen, wird mit Tränkmasse vorgenommen. Als Tränkmasse dient in den meisten Fällen der Billigkeit wegen ein Gemisch von sog. präpariertem Teer, der durch Destillation von Roh-teer gewonnen wird, mit Pech und einem Füllstoff, wie Schlammkreide. Die Pappen werden durch die geschmolzene Masse hindurchgezogen, gefäugen auf Abstreichwalzen, werden dann bekiest, um ein Zusammenkleben zu verhindern, und schließlich gerollt. Starke Platten werden durch Bestreichen von Pappe oder Filz mit der Imprägniermasse dargestellt. Sehr dicke Isolierpappen werden nicht gerollt, sondern in Form von Tafeln aufbewahrt und versandt. Die bei weitem wichtigste Art der Isolation stellen die Dachpappen dar. Dachpappen werden sowohl als

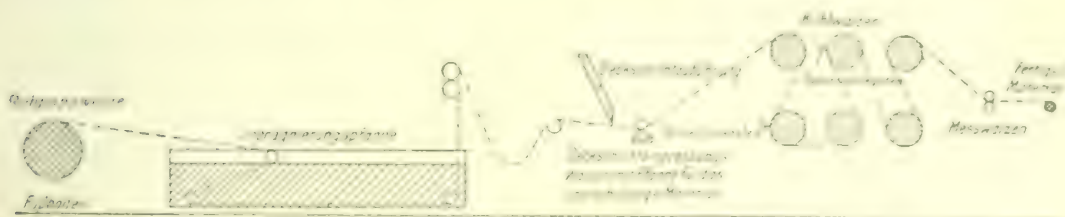


Abb. 204. Kontinuierlich arbeitende Maschine für Asphaltbedachungsmaterial-Herstellung.

Teerpappen wie auch als Asphaltpappen hergestellt, u. zw. durch Tränken von Rohpappe, die am besten aus Wollfasern bestehen soll, aber namentlich für billigere Sorten viel vegetabilische Fasern, wie Holzstoff, enthält. Die Rohpappe wird fast nie in den Dachpappenfabriken hergestellt, sondern von Pappfabriken bezogen, u. zw. in Form von Rollen. Die Rollen werden auf einen Zapfen gesteckt und am Ende der Imprägnierwanne gelagert. Die Imprägnierwannen sind lange, eiserne Kästen, die durch Dampf oder direktes Feuer geheizt werden können. In den Kästen lagern zwei Rollen, über die die Pappe hinweggleitet. Über dem unteren Ende des Kastens sind heizbare Walzen angebracht, die aus den getränkten Pappen den Überschuß des Imprägniermaterials abpressen.

Man läßt nunmehr durch Drehen der Walzen die Pappe langsam durch die Imprägnierwanne passieren, wobei sie sich mit dem Imprägnationsmaterial sättigt. Nach dem Verlassen der Ausdrehwalzen wird sie noch beiderseitig mit Sand bestreut, um ein Zusammenkleben zu verhindern. Soll die Pappe aufeinandergeklebt werden, so bedient man sich oft auch der einseitigen Besandung. Der Sand soll scharf und lehmfrei, möglichst sedimentären Ursprunges sein. Die Pappe wird nach der Imprägnation auf Rollen gewickelt. Schwere Sorten werden dagegen flach aufeinandergestapelt und erst nach einigen Tagen gewickelt. Unbesandete Dachpappen, sog. Lederpappen, können nicht direkt verschickt werden, sondern müssen erst einige Zeit in lockerer Wicklung zum Erhärten und Austrocknen gelagert werden. Die Leistungsfähigkeit einer Imprägnierwanne beträgt bei stärkeren Sorten

etwa 50–100 *qm* pro Stunde, bei schwächeren etwa das  $1\frac{1}{2}$ -fache bis doppelte. Die Rohpappe nimmt je nach ihrer Stärke etwa das 2–3fache ihres Gewichtes an Teer und noch etwas mehr Sand auf. In neuerer Zeit hat man begonnen, an Stelle von Teer zum Imprägnieren Asphalte zu verwenden, u. zw. sowohl Naturasphalte wie Ölrückstände. Die Asphaltpappen sind infolge der teuren Rohmaterialien natürlich teurer aber auch entsprechend haltbarer als Teerpappen. Sie werden nicht durch einfache Präparation hergestellt, sondern erhalten eine Imprägnation von leichterschmelzendem Asphalt und einen Überzug von einem härteren Material. Als leichter schmelzende Asphalte gelten entweder Mineralölrückstände, die nicht zu weit abgetrieben sind, oder auch Gemische von Naturasphalt mit schweren Mineralölen. Als Überzug benutzt man Gemische dieser Imprägniermasse mit höher schmelzenden Materialien, wie Gilsonit oder Grahamit. Die Asphaltpappen werden entweder als Lederpappen, die eine charakteristisch narbenartige Oberfläche zeigen, oder als gesandete Pappen, schließlich auch als fertig bekieste Pappen in den Handel gebracht. Die lederartigen Pappen gestatten auch, die Oberfläche noch mit einem farbigen Anstrich zu versehen, grün, rot oder in anderen Farben, und kommen so vielfach geäußerten Wünschen entgegen, die sich darauf bezogen, ein Bedachungsmaterial zu haben, das die bekannte Farbe der Ziegeldächer zeigt. Die Asphaltpappen werden in den meisten Fällen kontinuierlich hergestellt, wozu Spezialmaschinen dienen, und kommen als Rollen in den Handel, die gleich das zu ihrer Befestigung dienende Befestigungsmaterial, wie Nägel, Haftstreifen oder Klebmasse enthalten.

Ein sehr wichtiger Verwendungszweck für Asphalte ist der zur Fabrikation von Lacken und Firnissen. Für Lacke und Firnisse kommen sowohl künstliche, wie auch natürliche Asphalte in Frage. Für die feineren Lacke werden fast ausschließlich Naturasphalte, wie Gilsonit und Grahamit und andere verwendet, die mit anderen Bestandteilen, wie Harzen und sonstigen Rohstoffen, zur Lackfabrikation verschmolzen und in Lösungsmitteln, wie Terpentinöl, leichtem Steinkohlenteeröl oder Petrolölen aufgelöst werden. Für billigere Sorten verwendet man auch Braunkohlenteerpech, teilweise auch Steinkohlenteerpech, die gleichfalls durch Verdünnen mit Lösungsmitteln auf die genügende Konsistenz gebracht werden.

Ein vielgebrauchter Artikel sind die Dachpappenlacke, die aus präpariertem Steinkohlenteer unter Zusatz von Teerölen, oft auch Harzen und Füllmaterial, hergestellt werden. Asphalt Dachlacke stellt man aus Petrolasphalten oder Naturasphalten unter Zusatz von Härtungsmitteln, wie Gilsonit und Grahamit, her, und verdünnt dies Gemisch mit leichten Steinkohlenteerölen oder Benzin. Für primitive Zwecke hat man auch schon gewöhnlichen Steinkohlenteer verwendet; doch muß man hier Sorge tragen, daß der Steinkohlenteer von Ammoniakwasser durch Destillation gut befreit wird, da sonst z. B. bei Eisenanstrichen statt des erhofften Schutzes das Rosten begünstigt wird. Gut für Lackzwecke eignen sich besonders Rückstände von Teeren, die wenig freien Kohlenstoff enthalten, wie Ölgasteer, Wassergasteer und auch Teer von stehenden Retorten. Aus dem gleichen Grunde ist das Braunkohlenteerpech gut geeignet, das aber in den meisten Fällen nicht bei der Destillation des Braunkohlenteers selbst zurückbleibt, sondern bei der Destillation der Abfallprodukte, die bei der chemischen Reinigung der Braunkohlenteeröle mit Säure und Lauge entstehen. Die Dachbedeckungsindustrie verbraucht ferner große Mengen von Klebmassen und Kitt, wozu auch der Holzzement gehört. Der Holzzement wird durch Erhitzen von halbabgetriebenem Teer mit Schwefel und etwas Harz hergestellt und durch Verdünnen mit Anthracenöl etwas weicher gemacht. Der Schwefel wirkt chemisch durch Kondensation bzw. Wasser-

stoffabspaltung auf den Teer ein, was sich durch reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei dem Erhitzen verrät. Der Holzzement wird auf Holzdächer aufgetragen und bildet so gewissermaßen eine stärkere Ausführungsform der Bedeckung mit Dachpappe. Als Unterlage des Holzzementes dient starkes Papier, das auf die Schalung des Daches aufgelegt und dann mit dem heißen Holzzement gestrichen wird. Auf die Holzzementschicht kommt schließlich noch eine Lage von Sand und Kies.

Eine große Verwendung finden namentlich die künstlichen Asphalte ihrer Billigkeit wegen zum Dichten von Muffen und Steingengrößen, wie zum Vergießen von Steinpflaster. Da aber die künstlichen Asphalte gegen Temperaturdifferenzen ziemlich empfindlich sind, so schreiben Stadtverwaltungen oft vor, daß die Vergußmassen für Steinpflaster auch unter wesentlichem Zusatz von Naturasphalt, vor allem Trinidadasphalt, hergestellt werden.

Unter den weiteren Verwendungsarten von Asphalten sei aufgeführt die Verwendung von natürlichem wie auch künstlichem Asphalt als Isolationsmaterial in der Elektrotechnik und als Zusatz- und Ersatzmasse in der Gummifabrikation. Hierfür eignen sich sehr gut die durch Blasen von Mineralölrückständen gewonnenen biegsamen und gummiartigen Asphalte. Kleinere Mengen von Asphalt werden in der Reproduktionstechnik gebraucht. Bekanntlich wird natürlicher Asphalt, besonders syrischer Asphalt, durch Belichten schwer löslich in Lösungsmitteln. Man überzieht deshalb z. B. Zinkplatten mit Asphalt, exponiert sie dann nach Bedeckung mit dem Negativ dem Lichte und wäscht dann mit Lösungsmitteln ab. Die belichteten Teile sind schwerer löslich geworden und trennen sich nur schwer vom Zink, so daß beim Abwaschen der Platten ein Punkt eintritt, bei dem die leichtlöslichen schon entfernt sind, während die schwerlöslichen noch haften. Atzt man die Platten an, so entstehen auf dem freiliegenden Metall Vertiefungen, auf den durch Asphalt geschützten Stellen Erhöhungen, so daß man die so vorbereiteten Platten zum Drucken benutzen kann.

Prüfung von Asphaltmaterialien. Bei der großen Verschiedenheit sowohl in der Qualität der Asphaltmaterialien wie ihrer Herkunft und dem Preise nach ist eine analytische Untersuchung sowohl der Rohprodukte wie der Erzeugnisse von höchster Bedeutung; namentlich die Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt ist eine Frage, die sehr oft in der Technik beantwortet werden muß. Die Frage ist zurzeit noch nicht vollkommen gelöst, da ja zwischen Natur- und Kunstasphalten kein scharfer Übergang besteht insofern, als Petrolasphalte, die aus stark asphalt-haltigen Ölen erzeugt wurden, sich in ihren Eigenschaften dem Naturasphalt nähern. Ein schärferer Unterschied ist zwischen Petrolasphalten und Steinkohlenasphalt, wenn auch hier wieder durch Pech aus Wassergasteer und Ölgasteer Zwischenglieder zwischen beiden hergestellt werden.

Viel haben zur Kenntnis des Unterschiedes zwischen Natur- und Ölasphalten neuerdings die Arb. Materialpr. beigetragen (*Ch. Ztg.* 35, 401 [1911]). Nachfolgend seien einige Prüfungsmethoden für verschiedene Asphalte angegeben.

Eine große Rolle spielt bei Prüfung der Asphalte die Frage nach dem Bitumengehalt, da ja letzten Endes bei Asphaltmaterialien der Bitumengehalt das eigentliche Wertvolle ist. Die Prüfung des Bitumengehaltes kann oberflächlich durch Veraschung des Materials erfolgen. Die Veraschung wird in einem Quarz- oder Platinblech vorgenommen und die nach Verbrennung des Organischen zurückbleibende Asche zurückgewogen. Da bei Anwesenheit von Carbonaten in der Asche Kohlensäure daraus ausgetrieben werden kann, so behandelt man schließlich nochmals den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, wässert etwa entwässertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder in kohlensäurehaltigen Kalk übergeführt wird, und versetzt dann durch Erhitzen des überschüssigen Ammoniumcarbonats. Die hierbei enthaltenen Resultate sind natürlich nur dann ungefähr maßgebend für den Bitumengehalt,

wenn das Material sonst keine brennbaren organischen Stoffe enthält. Ein einwandfreies Resultat erhält man nur mit Hilfe der Extraktion. Bei Steinkohlenteerpech würde man zum Beispiel den freien Kohlenstoff, der in Mengen von 25–40% darin enthalten ist, bei der Veraschung mit verbrennen, und der Bitumengehalt würde zu hoch erscheinen. Die Extraktion wird z. B. mit den von SOXHLET, GRAEFE (s. Abb. 205) und anderen angegebenen Apparaten ausgeführt. Man wiegt 10 g des Materials, das, wenn möglich, gepulvert sein soll, in eine Extraktionshülse und extrahiert nun mit einem Lösungsmittel, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl. solange, bis das Lösungsmittel klar aus der Patrone abtropft. Nicht anwendbar als Lösungsmittel sind Benzin, Tetrachlorkohlenstoff u. a., da manche Asphalte nur unvollkommen darin löslich sind und z. B. mit Tetrachlorkohlenstoff geradezu eine Scheidung des Asphaltes in verschiedene Bestandteile herbeigeführt werden kann. Das Extrakt wird eingedampft und solange auf dem Ölbad erwärmt, bis das Lösungsmittel vollkommen verdampft ist. Zum Verjagen der Bestandteile genügt bei den oben erwähnten Lösungsmitteln eine Temperatur von 150°. Der Rückstand kann dann auf seine Eigenschaften untersucht werden. Der Extraktionsrückstand in der Hülse wird gleichfalls getrocknet und zurückgewogen. Extrakt und Extraktionsrückstand müssen nach dem Trocknen etwa der angewendeten Menge Asphaltmaterial gleich sein. Differenzen können entstehen, wenn das Material Wasser oder noch leichtflüchtige Öle enthält, die natürlich hierbei verdampfen.

Ein wichtiges Untersuchungsmerkmal für Asphalte ist der Schmelzpunkt. Es gibt für seine Bestimmung verschiedene Methoden. In Deutschland hat sich am meisten die von KRÄMER und SARNOW eingebürgert. Sie besteht darin, daß man in ein Wasserbad Glasröhren einsetzt, die mit einem Pfropfen des zu prüfenden Materials verschlossen sind. Am besten nimmt man dazu Röhren, die etwa 6 mm weit sind und in gleicher Höhe am Ende mit Asphaltmaterial verschlossen sind. Hierauf schüttet man nun 5 g Quecksilber, hängt das Röhrchen in ein Wasserbad neben dem Thermometer an und erhitzt solange, bis das Quecksilber die Asphaltschicht durchbricht. Dieser Punkt ist der Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt allein ist jedoch nicht maßgebend zur Beurteilung der Bitumina. Manche Bitumina haben durch geeignete Behandlung eine solche

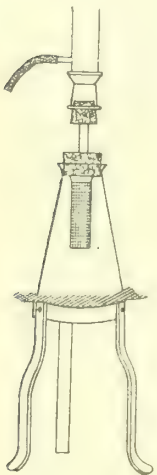


Abb. 205.

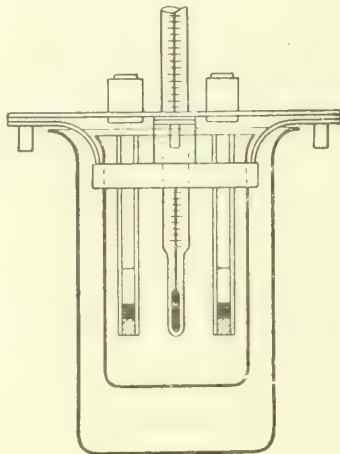


Abb. 206.

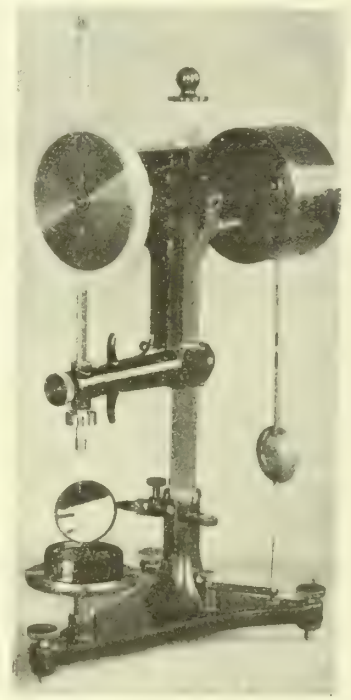


Abb. 207.

Änderung erfahren, daß sie zwar sehr hoch schmelzen, dennoch aber verhältnismäßig weich bleiben, was sich dann bei der Verwendung störend bemerkbar machen kann. Die Konsistenz des Bitumens wird einwandfrei mit Hilfe der Penetration festgestellt, welche durch Penetrometer ermittelt wird. Ein Penetrometer ist eine Vorrichtung, mit deren Hilfe man eine Nadel von bestimmten Abmessungen mit einem zu vereinbarenden Gewicht belasten und feststellen kann, wie weit diese Nadel in einer gewissen Zeit eindringt. Man hat hierzu die Nähnadel Nr. 2 gewählt, die man mit 100 g belastet und 5 Sekunden in die Masse eindringen läßt. Die Temperatur beim Versuch kann entweder 0°, 25° oder 50° sein, je nach der Härte des Bitumens. Meistens werden die Untersuchungen bei 25° angestellt. Ein Penetrometer in der Konstruktion von RICHARDSON ist hier abgebildet (Abb. 207.)

Wichtig ist ferner die Zerreißfestigkeit des Asphaltes oder Dehnbarkeit, die mit Hilfe des Duktilmeters bestimmt wird. Im Duktilmeter wird ein Asphaltkörper von 1 cm Querschnitt bei einer gewissen Temperatur, entweder 0° oder 25°, auseinandergezogen, bis der Faden reißt. Asphalte, die von Ölen mit Paraffinbasis gewonnen sind, haben in der Regel viel geringere Duktilität als solche von Ölen mit Asphaltbasis.

Von großer Bedeutung ist bei den verschiedenen Asphaltmaterialien, die auf den Markt kommen, auch die Feststellung des Ursprungs. Diese Frage ist ziemlich schwer zu beantworten, und schon die Lösung der Frage, ob ein Natur- oder Kunstasphalt vorliegt, verursacht Schwierigkeiten. In letzter Zeit sind große Schritte in dieser Hinsicht getan worden, namentlich durch die Bemühungen des Materialpr., das festgestellt hat, daß Naturasphalte und ihre Destillate wesent-

lich höhere Säurezahlen zeigen als natürliche Asphalte, die im Petroleum gelöst sind, sondern Kohlentерpechte verhalten sich schon durch ihren Gehalt an freiem Kohlenstoff. Aceton und Destillate des Steinkohlentерpechts vollständig löslich in Dimethylsulfat, die von Petrolpechen und Naturasphalten nur zum geringen Teil. Brauchkohlentерpechte können in wässriger Lösung Naturasphalten, geben aber infolge ihres geringen Phenolgehaltes die charakteristische Dünnschichtreaktion. Hölzpech ist daran erkennbar, daß es sich stark unter Zugabe von Destillat löst (Ch. Ztg. 30. Jg. 1906). Von den weiteren physikalischen Prüfungsmethoden kann in Betracht die Bestimmung des spez. Gew. die bei festen Asphalten durch die Schwebemethode oder in Pyknometern geschieht, bei flüssigen in besonders geformten Araopyknometern oder durch Araometer. Zu beachten ist hierbei, daß das spez. Gew. noch keinen Rückschluß auf das Gewicht des Bitumens gestattet. Enthält der Asphalt viel mineralische Bestandteile, wie z. B. Asphaltgestein oder Trinidadasphalt, so setzen diese naturgemäß das spez. Gew. herauf. Von chemischen Prüfungsmethoden kommt in Betracht die Bestimmung der Elementarbestandteile, von denen eine besondere Wichtigkeit die Bestimmung des Schwefels einnimmt. Während die anderen Elementarbestandteile, wie Kohlenstoff und Wasserstoff, durch Verbrennung im gewöhnlichen Verbrennungsrohr ermittelt werden, gibt es für Schwefelbestimmung eine größere Anzahl anzuwendender Methoden. Sehr einfach ist die Verbrennung des Asphaltes im Sauerstoff und Ermittlung der dabei entstandenen Schwefelsäure, nachdem die Verbrennungsprodukte des Schwefels vorher durch oxydierende Mittel, wie Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsperoxyd, vollständig in Schwefelsäure übergeführt sind (Z. angew. Ch. 17, 616 [1904]).

Ein großer Teil der oben beschriebenen Untersuchungsmethoden für Asphalte gilt auch für Asphaltprodukte. Der Bitumengehalt in solchen, wie z. B. Pflastermassen, Isolationen, Dachpappe u. dgl., wird durch Extraktion bestimmt. Für die Produkte existieren dann noch besondere, meist physikalische Prüfungsmethoden, wie z. B. bei Pflastermassen Prüfung auf Druckfestigkeit, Abnutzungsfestigkeit, Bruchfestigkeit, bei Isolationen auf Wasserdichtigkeit, bei Dachpappen gleichfalls auf Wasserdichtigkeit, Zerreißfestigkeit, Beständigkeit gegen Einflüsse der Witterung, z. B. Wärme, Regen, Licht.

Über die Produktion von Asphalt in den verschiedenen Ländern bringt der Bericht von DAVID P. DAY im Bd. II der Mineral Resources of the United States 1911 ausführliche Angaben.

Danach betrug die Produktion in den wichtigsten Produktionsländern in  $t$  in den Jahren 1902, 1905, 1908 und 1909:

Jahr	Vereinigte Staaten	Trinidad	Deutschland	Frankreich	Italien	Spanien	Oesterreich-Ungarn	Rußland	Venezuela
1902	105458	178230	97415	284719	70619	6946	4047	13637	11872
1905	115217	114845	113513	211043	117020	7135	8257	23659	33803
1908	198382	173532	98088	188616	148433	13635	12239	24961	31539
1909	228655	159416	85446	186298	123361	5822	11174	—	37292
1910	260080	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Einfuhr an Asphalt, festem und Asphaltsteinen in den Jahren 1911 und 1912 nach Deutschland zeigt die folgende Tabelle:

	1912		1911	
	Menge	Wert	Menge	Wert
	$t$	1000 M.	$t$	1000 M.
Gesamteinfuhr	—	—	147784	6650
davon aus	—	—	—	—
Italien	95132	—	87844	—
Schweiz	18274	—	11551	—
Vereinigte Staaten von Nordamerika	4520	—	4202	—

Die Ausfuhr betrug 1912 20387  $t$  im Werte von 1,14 Mill., wovon 4875  $t$  nach England und 2250  $t$  nach Österreich-Ungarn gingen.

Schließlich seien noch einige Angaben gemacht über die jetzige Jahresproduktion verschiedener Asphaltvorkommen. Es werden zumeist gewonnen im See von Trinidad

ca. 200000 *t* Asphalt, im See von Bermudez ca. 80000 *t* Asphalt. In Californien wurden gewonnen im Jahre 1911 etwa 140000 *t* Ölasphalt, in den Vereinigten Staaten zusammen etwa 250000 *t* Ölasphalt, Manjak von Barbados etwa 165 *t*, Gilsonit 30000 *t*, Grahamit 5000 *t*. An Asphaltgestein in Frankreich ca. 40000 *t*, in Deutschland ca. 85000 *t*, von italienischen Vorkommen bei San Valentino etwa 25000 *t*, Vorkommen bei Ragusa etwa 90000 *t*, in Dalmatien etwa 30000 *t*.

**Literatur:** E. DIETRICH, Die Asphaltstraßen. Berlin 1882, Jul. Bohné. — LÉON MALO, L'Asphalte. Paris 1888. — MEYN, Der Asphalt und seine Bedeutung für den Straßenbau. Halle 1872. — MALO, Guide pratique pour la fabrication et l'application de l'asphalte. Paris 1866. — CHABRIER, The Applications of Asphalte. London 1878. — ELLICE CLARK, Asphalt and its Application to Streetpaving. London 1879. — E. O. SCHUBARTH, Über Asphaltstraßen. Berlin 1881. — Derselbe, Asphalt und Asphaltstraßen. München 1888. — A. GILLMORE, Practical Treatise on Roads, Streets and Pavements. New York 1876. — W. H. DELANO, Twenty Years Practical Experience of Natural Asphalt and Mineral Bitumen. London and New York 1893. — G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. 5. Aufl. Braunschweig 1913. — G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers. 2. Aufl. Braunschweig. — A. SPILKER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Halle a. S. — W. SCHEITHAUER, Die Fabrikation der Mineralöle usw. Braunschweig. — H. HÖFER, Das Erdöl (Petroleum) und seine Verwandten. Braunschweig. — A. VEITH, Das Erdöl (Petroleum) und seine Verarbeitung. Braunschweig. — F. FISCHER, Die chemische Technologie der Brennstoffe. Braunschweig. — J. BERLINERBLAU, Das Erdwachs, Ozokerit und Ceresin. Braunschweig. — E. GRAEFE, Die Braunkohlenteerindustrie. Halle a. S. — W. SCHEITHAUER, Die Braunkohlenteerindustrie. Hannover. — E. GRAEFE, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie. Halle a. S. — W. SCHEITHAUER, Die Schwelteere. Leipzig. — C. ENGLER und H. v. HÖFER, Das Erdöl. Leipzig. Hirzel. — H. KÖHLER, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Braunschweig. Vieweg. — C. RICHARDSON, The Modern Asphalt Pavements. New-York. John Wiley & Sons. — E. GRAEFE, Die Verwendung des Trinidad-Asphaltes zum Straßenbau. Dresden. *Ch. Ind.* 26, 233 [1913]. — E. GRAEFE, Der Asphaltsee auf der Insel Trinidad und Verwertung des Trinidad-asphaltes. *Z. angew. Ch.* 36, 269 [1913]. — PECKHAM, Solid Bitumens New York M. C. C. Clark. *E. Graefe.*

**Aspiratoren** s. Saugapparate.

**Aspirin** s. Acetylsalicylsäure.

*Zernik.*

**Aspirophen** (CHEM. FABRIK FALKENBERG, Grünau), als acetylsalicylsaures Aminoacet-p-phenetidin deklariert, *Schmelzp.* 200°; ist nach ZERNIK (*Ap. Z.* 1906, 102–103) ein Gemisch aus molekularen Mengen Salicylsäure und Acetylaminoacet-p-phenetidin (*Schmelzp.* 205°). Wurde als Antipyreticum und Antineuralgicum empfohlen. Hat nie Bedeutung erlangt.

*Zernik.*

**Asquirrol** (POULENC FRÈRES, Paris) wird als eine 56% *Hg* enthaltende Lösung von Diphenylquecksilber deklariert; da  $(C_6H_5)_2Hg$  rund 60% *Hg* entspricht, so müßte Asquirrol etwa die Zusammensetzung  $(C_6H_5)_2Hg + 1\frac{1}{2} H_2O$  haben. Wird zur schmerzlosen Injektion bei Lues empfohlen; im Handel in Ampullen, die je 0,075 g Asquirrol in  $1\frac{1}{2}$  ccm steriler Lösung enthalten sollen. Nähere Angaben über die chemische Zusammensetzung fehlen.

*Zernik.*

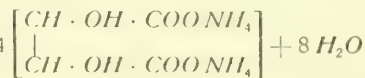
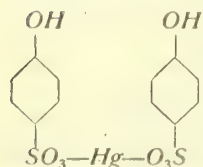
**Assoziation.** Unter Assoziation versteht man die Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem größeren Molekül, z. B. von zwei Essigsäuremolekülen zu einem Doppelmolekül.

*K. Arndt.*

**Astacingelb, -orange und -rot (BASF)** sind Säurefarbstoffe, nur letzteres ist noch im Handel und dient zum Färben von Wolle.

*Ristenpart.*

**Asterol** (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel), p-Sulfophenolquecksilber-



Ammoniumtartrat, wird nach *D. R. P.* 104904 dargestellt durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in molekularen Mengen einer 33 $\frac{1}{3}$ %igen Lösung von p-Phenol-sulfosäure, Zusatz der berechneten Menge Weinsäure, nachfolgende Neutralisation mit Ammoniak und schließliches Eindampfen zur Trockne. Weißes, schwach gelbstichiges Pulver, bis 2% in Wasser löslich. Mit Hilfe von Borax lassen sich 6 bis

8%ige Lösungen herstellen. 1899 empfohlen in 0,2–1%iger Lösung an Stelle des Sublimats, vor dem es den Vorzug besitzen soll, nicht zu ätzen und Eiweiß nicht zu fällen. Es hat indessen keinen sonderlichen Eingang gefunden. *Zernik.*

**Astrolin** (*Riedel*), methyläthylglykolsaures Antipyrin. Darstellung nach *D. R. P.* 218473 durch Vereinigung molekularer Mengen  $C_{11}H_{12}ON_2$  von Methyläthylglykolsäure und Antipyrin. Farbloses Krystallpulver, *Schmelzp.* 64–75,5°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther. Geschmack säuerlich, gleichzeitig schwach bitter. 1909 als Migränersatz eingeführt, blieb ohne Bedeutung. *Zernik.*

**Asurol** (*Bayer*), Doppelsalz aus Quecksilbersälylat und aminoxoisobuttersaurem Natrium, wird erhalten nach *D. R. P.* 224435 durch Einwirkung von Aminoxoisobuttersäure und Alkali auf Quecksilbersälylat, vgl. auch *D. R. P.* 224864, 127391 u. a. Amorphes, schwach gelblich gefärbtes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Das Quecksilber ist darin maskiert enthalten, d. h. weder durch Alkali beim Erhitzen fällbar, noch bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelammon. Gehalt an *Hg* 40,3%. Wurde 1909 von NEISSER zur Behandlung der Syphilis empfohlen, 0,06–0,12 g subcutan, am besten in Verbindung mit einer Quecksilberölkur. Die Einspritzungen sollen reiz- und schmerzlos sein. Asurol hat sich wenig eingeführt. *Zernik.*

**Asyphil**, Aspirochyl s. Arsenverbindungen, organische (S. 584). *Zernik.*

**Äthacol** (*Kalle*), Ajacol (*Merck*), Guaethol, Thanatol, Brenzcatechinäthyläther, dargestellt durch Äthylierung des Brenzcatechins (*D. R. P.* 78852, *Merck*) oder durch Verseifung des Brenzcatechinäthyläthers (*D. R. P.* 94852, *Heyden*). Guajacolähnlich riechende Krystalle vom *Schmelzp.* 26–28°, löslich in Alkohol, Äther, fetten Ölen. An Stelle des Guajacols s. Z. als Antiphthisicum empfohlen. Veraltet. *Zernik.*

**Äthan**,  $CH_3 \cdot CH_4$ , 1848 von E. FRANKLAND und H. KOLBE entdeckt, ist ein farb- und geruchloses, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. *Kp*<sub>760</sub> –84° (–93°), *Schmelzp.* –172°, kritische Temp. 34°, kritischer Druck 50,2 *Atm.* *D*<sup>0</sup> der flüssigen Verbindung 0,406. Sie wird von Wasser wenig, von Alkohol leichter aufgenommen.

Äthan wird technisch ausschließlich durch Veremigung von Äthylen mit Wasserstoff, die durch katalytische Einwirkung fein verteilter Metalle wie Platin, besonders aber Nickel vor sich geht, dargestellt (L. PAAL und W. HARTMANN, *B.* 42, 2239 [1909], A. MAHLE, *Ch. Ztg.* 31, 1098 [1907]; 33, 18, 29 [1909]). Das Verfahren ist von den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN, G. m. b. H., Berlin (*D. R. P.* 265171 und 265297) für den Großbetrieb ausgearbeitet worden. Es dient augenblicklich in Bitterfeld zur täglichen Erzeugung von 25 kg reinem Äthan, die auf 100 kg gesteigert werden kann (C. SPRENT, *J. ch. I.* 32, 171 [1913]).

Äthylen (s. d.) wird in Bitterfeld durch Überleiten von Alkoholdämpfen über 360° heißes amorphes Aluminiumoxyd erzeugt. Es muß, wenn man einer baldigen Beeinträchtigung und schließlich Vernichtung der katalytischen Kraft des verwendeten Nickels vorbeugen will, auf das peinlichste von Kontaktgiften befreit werden. Zu diesem gehören nicht nur Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure, sondern auch organische in geringen Mengen in dem Gase vorhandene Verunreinigungen, wie Äther, Aldehyd, Isopren. Diese kondensieren sich zum größten Teil, wenn man das Gas einem Druck von 50 *Atm.* aussetzt, und werden dann entfernt. Die letzten Spuren von Beimengungen können aber nur durch gründliches Waschen mit konz. Schwefelsäure beseitigt werden. Deshalb passiert das Äthylen nachhermals noch eine Reinigung zum Schwefelsäure- und Natriumhydroxyd- und schließlich festes Calciumchlorid. Auch an die Reinheit des Wasserstoffs werden größte Anforderungen gestellt.

Die Vereinigung der beiden Gase geht unter praktisch brauchbaren Arbeitsbedingungen nicht auf einmal quantitativ von statten. Man führt den Prozeß in zwei Etappen durch. Zunächst leitet man ein Gemisch gleicher Volumina der Gase über das fest verfügte frisch reduzierte Nickel. So durchströmen sie unter Umwandlung von 2 Liter pro Stunde in 2 Liter Gas, 5 Zoll wege, 60 Liter, die in einem Olen auf 150–200° erhitzt werden. Es resultiert ein Gemisch, das 80% Äthan enthält.

10% Äthylen und 10% Wasserstoff enthält. Dieses wird nunmehr in einem mit Nickelbimsstein beschickten Autoklaven bei 200° einem Druck von 30–40 *Atm.* (die Patentschrift gibt nur 10 *Atm.* an) ausgesetzt. Hier vollzieht sich die Vereinigung der noch nicht umgesetzten Gasmengen momentan und quantitativ selbst bei größerer Strömungsgeschwindigkeit, u. zw. ohne daß Zersetzungs- und Polymerisationsprodukte entstehen. Das reine Äthan wird in LINDESchen Eismaschinen verflüssigt und in Stahlzylindern versandt. Der Prozeß ist kontinuierlich.

Nach dem *E. P.* 10724 [1911] erzielt man eine gute Umsetzung der beiden Gase, wenn man sie nicht von vorn herein mischt, sondern etappenweise der einen Komponente die andere zuführt, doch ist dieses Verfahren umständlich und liefert keine praktisch genügenden Ausbeuten.

Äthan dient zur Beschickung von Kältemaschinen, die speziell für diesen Zweck konstruiert sein müssen. G. Cohn.

**Äther** sind Verbindungen, die aus 2 Molekülen des gleichen oder verschiedener Alkohole unter Wasseraustritt entstanden sind, z. B. ist Äthyläther (s. d.) oder genauer Diäthyläther  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ , entstanden aus  $2C_2H_5 \cdot OH - H_2O$ . Fälschlicherweise werden als Äther auch Verbindungen bezeichnet, die nach anderen Reaktionen entstanden sind, so z. B. Essigäther (s. Essigsäure), der richtig Essigester oder Essigsäureester genannt werden sollte, da er aus 1 *Mol.* Essigsäure und 1 *Mol.* Alkohol unter Wasseraustritt entstanden ist.

Äther aus Alkoholen werden hergestellt durch Wasserentziehung mittels Schwefelsäure. Will man gemischte Äther darstellen, d. h. solche, deren beide Radikale verschieden sind, so bedient man sich der Einwirkung von Halogenalkyl auf Natriumalkoholate, z. B.  $C_5H_{11}J + CH_3 \cdot ONa = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_3 + NaJ$ ; (vgl. auch Alkylieren). F. Sachs.

**Ätherische Öle** s. Riechstoffe.

**Äthol** = Cetylalkohol (s. d.), als Arzneimittelträger oder für sich allein gegen Ekzeme etc. empfohlen. Zernik.

**Äthon**, Äthylameisensäureäther, Methenyltriäthylester, Aether orthoformicus,  $HC(OC_2H_5)_3$ . Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom *Kp* 145–146°. In Dosen von 25 Tropfen zur Unterstützung der Euchininbehandlung als Antispasmodicum bei Keuchhusten empfohlen. Nicht zu verwechseln mit Aether formicus, Ameisensäureäthylester,  $HCOOC_2H_5$ , *Kp* 54°. Zernik.

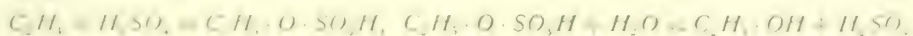
**Äthrin** (*Flörsheim*) besteht nach Angaben des Fabrikanten aus 5% Mentholäthrol und 95% Dericinsalbe (vgl. Dericin und Äthrole). In Tuben als Schnupfenmittel empfohlen. Zernik.

**Äthrole** (*Flörsheim*) werden aus Riechstoffen und Dericinseife (s. Dericin) hergestellt; minder konzentriert sind die Deciaethrole. Die Formäthrole werden aus dem dem Lysoform (s. d.) entsprechenden Formaldehyd-Dericinat unter Zusatz einer entsprechenden Menge Äthrol hergestellt (25%  $HCHO$ ). Verdünnt zu Desinfektions- und kosmetischen Zwecken empfohlen. Zernik.

**Äthylalkohol**, Alkohol, Alkohol aethylicus, Spiritus vini, Weingeist, Äthanol,  $C_2H_5 - OH$ , wird in enormen Quantitäten durch Gärung von Zuckerarten erzeugt (s. u.). In geringer Menge findet er sich vielfach auf der Erdoberfläche, da die Bedingungen zu seiner Entstehung ohne menschliches Zutun oft gegeben sind. So kommt er z. B. in den Früchten von *Pastinaca sativa*, *Heracleum giganteum* hort. und *Spondylium*, *Anthriscus cerefolium* vor, im echten Rosenöl und anderen ätherischen Ölen, spurenweise in der Atmosphäre, in vielen natürlichen Wässern, in humusreichem Erdboden, in frischem Brot, in verschiedenen Organen und Gewebesäften von Pferd, Hund und Rind, im Harn der Diabetiker, ferner im Steinkohlenteer und Tieröl etc. Wichtig ist seine Entstehung im Lebensprozeß zuckerhaltiger Früchte, wenn sie — ohne Mitwirkung von Mikroorganismen — bei Ausschluß von Sauerstoff aufbewahrt werden („anaerober Stoffwechsel“, „intramolekulare Atmung“). Ein Enzym, die Zymase, welches von Mikroorganismen gebildet wird, spaltet aus Zucker

Alkohol ab, wobei als Zwischenprodukt nach Ansicht einiger Forscher Milchsäure entsteht.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . Das Auftreten dieser Säure ist möglich, weil einerseits milchsaures Calcium bei Zutritt von Luft und Licht leicht in Alkohol und Calciumcarbonat zerfällt, andererseits Traubenzucker unter bestimmten Bedingungen sowohl Alkohol (mit Kallilauge im Sonnenlicht) als auch Milchsäure (mit Barytwasser) zu bilden im Stande ist (F. D. CLAUS, *C. r.* 103, 881 [1886]; F. BUCHNER und J. MEISENHOFER, *B.* 37, 422 [1904]; 38, 625, 626 Anm. 1 [1905]).

Es sind zahlreiche künstliche Bildungsweisen des Alkohols bekannt. So erhält man ihn durch Kochen von Äthylhaloiden mit Wasser bei Gegenwart von Basen, aus Äthylamin durch Zersetzung des salpetrigsauren Salzes, aus Acetaldehyd durch Reduktion z. B. mit Nickel im Wasserstoffstrom bei  $140^\circ$  (P. SABATIER und J.-B. SENDRIERS, *C. r.* 137, 301 [1903]; cf. A. WURTZ, *A.* 123, 140 [1862]), durch Reduktion von Essigsäther, Acetamid oder Essigsäuremethydril, durch Elektrolyse von Natriumpropionat, aus Formaldehyd durch Behandlung mit Methylmagnesiumbromid (V. GRIGNARD und L. TISSIER, *C. r.* 134, 107 [1902]; V. GRIGNARD, *B.* [3] 29, 953 [1903]; M. TITENBERG und R. DELANGE, *C. r.* 137, 573 [1903]). Von besonderer Bedeutung sind aber die Synthesen, welche Äthylen und Acetylen zum Ausgangsmaterial nehmen, weil diese Darstellungsverfahren eine Zeit lang Aussicht auf industrielle Verwertung boten. Äthylen steht als Bestandteil des Leucht-, Kokerel- und Olgases billig zur Verfügung, kann aber auch durch Reduktion von Acetylen glut gewonnen werden (s. Äthylen). Es wird von mäßig-warmer konz. Schwefelsäure unter Bildung von Äthylschwefelsäure absorbiert. Diese spaltet beim Erhitzen mit Wasser Alkohol unter Regenerierung der Schwefelsäure ab.



Dieser Prozeß wurde schon 1825 – 1828 von einem Mitarbeiter FARADAYS, HENNEL, der Äthylschwefelsäure („Weinschwefelsäure“) aus Leucht- und Olgas erhielt, beobachtet und von M. BERTHELOT 1855 (*C. r.* 40, 102; *A. ch.* [3] 43, 385) einer systematischen Durcharbeitung unterworfen. P. FRITZSCHE (*Ch. Ind.* 20, 266 [1897]; 35, 637 [1912]) ermittelte seine günstigsten Bedingungen: 100 kg heiße Schwefelsäure absorbieren 14 kg Äthylen, aus denen man 18 kg 100%igen Alkohol gewinnen kann. Die praktische Ausbeutung des Verfahrens scheitert an der großen Säuremenge, welche es erfordert (450 kg für 1 hl Alkohol!). Für Acetylen ist Calciumcarbid eine billige Quelle. Acetylen kann nach Reduktion zu Äthylen aber auch direkt auf verschiedenen Wegen (cf. z. B. S. JAY & Co., Paris, *D. R. P.* 149893) in Alkohol übergeführt werden. Auch hier konnte eine rentable Verwertung nicht erzielt werden (FR. KREYER und M. PÜCKERT, *Ch. Ind.* 18, 454 [1895]).

Der Alkohol des Handels enthält noch 5–10% Wasser, im günstigsten Falle 0,5–2%. Zur Entfernung desselben destilliert man ihn über gebrannten Kalk (F. EULENMEYER sen., *A.* 160, 249 [1871]; L. CHESMER, *Bull. d. l'ac. chim. d. Belg.* 18, 18 [1903]; cf. L. W. WINKLER, *B.* 38, 3612 [1905]). Die vollständige Entwässerung ist daran zu erkennen, daß sich Alzbaryt mit gelber Farbe in dem Alkohol löst (D. MENDENHAEW, *P. A.* 138, 246 [1899]), daß wasserfreies Kupfersulfat sich nicht färbt, und daß absolut alkoholische Paraffinlösung keine Trübung erzeugt.

Durch Fraktionierung kann man aus wässrigem Alkohol keinen absoluten herstellen, weil er mit Wasser eine konstant siedende Mischung (95,57% Alkohol und 4,43% Wasser) bildet, die bei  $78,12^\circ$  aus verdünntem Alkohol siedet. Folgt man aber Benzol zu, so gelingt die Fraktionierung (S. FRINGS, *See.* 81, 765 [1900]; *See.* und Z. V. FRINGS, *See.* 84, 717 [1902]). Es geht dann ein emulsiertes Gemisch von Benzol, Alkohol und Wasser, Alkohol und Benzol über, dann ein „binäres“, bestehend aus Alkohol und Benzol, bei  $68,25^\circ$  und schließlich reiner Alkohol bei  $78,3^\circ$ . Zur Entfernung des letzten restlichen Wassers, Vorseitigen zu dem reinen Zweck hat man wasserfreie Magnesiumsalze (H. J. VAN DER W. C. F. VAN DER, *See.* 26, 1158 [1904]) oder

carbid (P. YVON, *C. r.* 125, 1181 [1897], cf. E. OSTERMAYER, *Ph. Z.* 43, 99 [1898]) und Calciummetall (J. W. WINKLER, *B.* 38, 3612 [1905]). Calciumchlorid ist weniger geeignet, weil es mit Alkohol eine Verbindung eingeht. Natürlich können obige Reagenzien auch zum Nachweis von Wasser im Alkohol dienen, da sie mit ihm Gase (Wasserstoff oder Acetylen) entwickeln.

Reiner Alkohol bildet eine leicht entzündliche, mit blaßblauer, nicht leuchtender Flamme brennende, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack.  $Kp_{760} = 78,3^{\circ}$ .  $D_4^{15} = 0,79326$ . Bei  $-100^{\circ}$  wird er dickflüssig. In flüssiger Luft erstarrt er zu einem farblosen Glase, das bei  $-130,5^{\circ}$  unter Temperatursteigerung in eine bei  $-117,3^{\circ}$  schmelzende krystallinische Form übergeht. Stark hygroskopisch, besitzt er die Fähigkeit, manchen Salzen (Soda, Glaubersalz) einen Teil ihres Krystallwassers zu entziehen. Mit Äther, Chloroform, Glycerin mischt er sich, mit Wasser gleichfalls unter geringer Wärmeentwicklung und Kontraktion. Das Maximum derselben entspricht einem Gehalt von 1 Mol. Wasser auf 3 Mol. Alkohol. So geben 52 Vol. Alkohol und 48 Vol. Wasser bei  $20^{\circ}$  96,3 Vol. Mischung. Alkohol ist ein Lösungsmittel für zahlreiche organische und manche anorganische Verbindungen (Calcium-, Strontium-, Magnesiumchlorid). Er absorbiert viele Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickstoffoxydul, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd) in größerer Menge als Wasser.

Alkohol wirkt fäulniswidrig, in geringer Menge genossen anregend auf den Organismus und berauschend, in größerer und unverdünnt giftig.

Mit Lithium-, Calcium-, Zinnchlorid und Magnesiumnitrat tritt Alkohol zu krystallinischen Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt, zusammen; mit Alkali- und Erdalkalimetallen, ferner mit Aluminium und Magnesium bildet er unter Wasserstoffentwicklung Alkoholate, die der Formel  $C_2H_5 \cdot OMe$  entsprechen. Über „aktiviertes“ Natriumalkoholat s. J. W. BRÜHL, *B.* 37, 2066 [1904]. Mit Salzsäure liefert er bei Gegenwart von Zinkchlorid Äthylchlorid, mit Brom resp. Jod bei Anwesenheit von Phosphor Äthylbromid resp. -jodid, mit wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäureanhydrid) Äthylen, mit Chlor neben anderen Verbindungen Choral. Die Luftoxydation, bei der eine glühende Platinspirale als Kontaksubstanz dient, führt je nach den Versuchsbedingungen zu Aldehyd, Essigsäure oder Acetal. Salpetersäure oxydiert zu Glykolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Mit Sauerstoffsäuren oder Säurechloriden bildet Alkohol Ester. Sein Dampf ist bis  $300^{\circ}$  beständig. Bei Glühhitze zersetzt er sich zu Wasserstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, Benzol, Naphthalin etc., mit erwärmtem Zinkstaub unterhalb Glühhitze zu Äthylen, bei Dunkelrotglut zu Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd.

Zum Nachweis geringer Alkoholmengen dient in erster Linie die A. LIEBENSche Jodoformreaktion (A. Suppl. 7, 208, 377 [1870]), die ihn noch in einer Verdünnung von 1:2000 kennzeichnet. Man erwärmt die Flüssigkeit mit einem Körnchen Jod und einer zur Entfärbung gerade hinreichenden Menge Kalilauge. Das entstandene Jodoform wird durch Farbe, Geruch, Flüchtigkeit und Krystallform (mikroskopische sechseckige Tafeln oder sechsstrahlige Sterne) erkannt. Doch ist zu beachten, daß auch Aldehyd und Aceton dieselbe Reaktion geben. Mit Benzoylchlorid entsteht aus Alkohol Benzoesäureäthylester (M. BERTHELOT, *C. r.* 73, 496 [1871]), durch eigenartigen Geruch ausgezeichnet, der nach Zerstörung des überschüssigen Chlorids durch Lauge hervortritt. Zuverlässiger ist der Nachweis mit p-Nitrobenzoylchlorid, das den bei  $57^{\circ}$  schmelzenden krystallisierten p-Nitrobenzoesäureäthylester bildet.

Über die quantitative Bestimmung des Alkohols vgl. Alkoholometrie S. 772. Sind dem verdünnten Alkohol noch andere Stoffe als Wasser beigemengt wie im Bier

und Wein, so muß man ein gewisses Quantum der Flüssigkeit abdestillieren und im Destillat die Bestimmung vornehmen. Auch Dampfspannung (Vaporimeter von GEISSLER) und Siedepunkt können zur Ermittlung des Alkoholgehalts in wässriger Lösung dienen.

In der Technik wird der Feinsprit und der sog. absolute Alkohol verwendet. Vom letzteren kann man verlangen, daß er wenigstens 99,1 Gew.-% Alkohol und demnach ein spez. Gew. von nicht über 0,797 besitzt, während Feinsprit mindestens 94,38 Gew.-% und ein spez. Gew. von 0,811 haben soll.

Als Verunreinigungen kommen hauptsächlich Furfurol, Acetaldehyd, Furfurol und flüchtige Säuren in Betracht, über deren Art und Nachweis s. S. 738, 748.

Geschichtliches. Die Herstellung alkoholhaltiger Getränke ist seit Jahrtausenden bekannt und wurde bereits von den alten Ägyptern, Griechen, Israeliten und Germanen ausgeübt. Die Ansichten über den Ursprung der Alkoholdestillation gehen weit auseinander. Nach E. O. v. LIPPMANN (*Ch. Ztg.* 1912, 655) finden sich wirkliche Destillationsapparate erst bei den hellenistischen Alchemisten in Alexandrien in den ersten nachchristlichen Jahrhunderten, deren Konstruktion bis in das 6. und 7. Jahrhundert wenig Fortschritte betreffs der Kühlung zeigt, so daß sie zur Gewinnung von Substanzen mit niedrigem Siedepunkt unbrauchbar waren. Zu jener Zeit war bereits Aqua vitae bekannt. Dieses bedeutet jedoch nach v. LIPPMANN nicht Weingeist, sondern das uralte ägyptische Lebenswasser, Lebenselixier. Auch die syrischen und arabischen Alchemisten hatten keine besseren Apparate, so daß auch ihnen eine Alkoholdestillation nicht möglich war. Noch im Jahre 1120 erklärt AL KHAZIM ausdrücklich, daß die spezifisch leichteste Flüssigkeit das Olivenöl sei. Wahrscheinlich wurde die Gewinnung des Alkohols in den weinbautreibenden Ländern des Mittelmeeres, u. zw. in Italien im 11. Jahrhundert entdeckt. Die erste Nachricht hierüber enthält ein aus dem 12. Jahrhundert stammendes Manuskript aus der Mappa clavicula, in der der Weingeist brennendes Wasser genannt wird. MARCUS GRAECUS, ALBERTUS MAGNUS und VILLANOVA bezeichnen ihn gegen Ende des 13. Jahrhunderts als aqua ardens, aqua permanens, aqua vitae. In den falschen Schriften des sog. LULL gegen Ende des 13. und Anfang des 14. Jahrhunderts wird bereits über die Verstärkung durch Alkalisalz, fraktionierte Destillation und verbesserte Kühlung berichtet. Als Allheilmittel wurde der Alkohol in Italien 1250 und in den nördlichen Ländern 1400 verwendet. (Vgl. ferner *Ch. Ztg.* 1913, 1313 u. f.) Um diese Zeit beginnt auch die Gewinnung von Branntwein aus Getreide, ohne daß man jedoch über das Wesen der Gärung, wie INGENKAMP in seiner Arbeit „Die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis von Fäulnis und Gärung“ (*Z. f. klin. Med.* 10, Heft 1 und 2) berichtet, sich klare Vorstellungen machen konnte. Die Branntweinerzeugung wurde bereits im 15. Jahrhundert allgemeiner, und der Weingeist oder Spiritus vini, wie er damals von BASILIUS VALENTINUS zum erstenmal genannt wurde, fand bereits ausgedehnte Verwendung als Genußmittel. Auch das erste Buch über Branntweimbrennerei von SCHNECK beschränkte sich auf das 15. Jahrhundert. Trotzdem war der Begriff Gärung noch ein ganz allgemeiner Sammelbegriff. Man bezeichnete fast jede Einwirkung zweier Körper als solche, ganz besonders, wenn sie mit irgend einer Gasentwicklung verbunden war. Ende des 17. Jahrhunderts (1680) stellte LEUWENHOCK mittels des von ihm selbst zusammengestellten Mikroskopes bei 150facher Vergrößerung fest, daß die Hefe aus kleinen Körnchen besteht, und legte somit den Grundstein zur Erforschung der Gärungserscheinungen mit Hilfe des Mikroskopes, das hierfür in späteren Jahrhunderten noch hervorragende Dienste leistete. Im 17. Jahrhundert war WILLIS Ansicht vorherrschend, daß ein in Zersetzung be-

grüner Körper diesen Zustand auf einen anderen übertragen könne und daß das für die Gärung benutzte Ferment diesen Zustand dem gärungsfähigen Körper übermittele. Dieser Ansicht huldigte auch GEORG ERNST STAHL 1660–1734, nach dessen Meinung es sich bei der Gärung um eine Zerlegung des gärungsfähigen Körpers in seine Bestandteile und Bildung neuer Verbindungen aus diesen handele (G. E. STAHL, *Zymotechnia fundamentalis* 1697). Einen wichtigen Fortschritt in der Erforschung der Gärungserscheinungen brachte in der Mitte des 17. Jahrhunderts die Entdeckung VAN HELMONTs, daß bei der Gärung eine Gasart entstehe und ein Ferment zur Einleitung der Gärung nötig sei. Auch tauchen um diese Zeit die ersten Nachrichten auf über die Möglichkeit, aus Kartoffeln Spiritus herzustellen (DR. JOH. JOACHIM BECHER, 1682). Wesentliche Fortschritte in der Branntweinbrennerei, sowohl in technischer als auch in wissenschaftlicher Hinsicht, brachte das 18. Jahrhundert. MAC BRIDE stellte 1764 fest, daß das bei der Gärung auftretende Gas Kohlensäure sei, und LAVOISIER wies durch zahlreiche Versuche nach, daß der Zucker sich bei der Gärung glatt in Alkohol und Kohlensäure spalte (A. L. LAVOISIER, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, 1793). 1793 begann RÉAUMUR die Feststellung der Methoden zur Bestimmung des Prozentgehaltes alkoholwässriger Lösungen nach dem *spez. Gew.*, und im Jahre 1794 wurden die von BLAGDEN und GILPIN hierüber ausgeführten Arbeiten von der englischen Regierung veröffentlicht. Bereits Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die erste Kartoffelbrennerei in Deutschland in Monsheim in der Pfalz gegründet und 1796 der erste wasserfreie Spiritus von LOWITZ durch Behandeln von rektifiziertem Weingeist mit frischgeglühtem Kaliumcarbonat gewonnen. Das 19. Jahrhundert brachte den Kampf der Gelehrten über die Ursache der Gärung und die definitive Aufklärung hierüber. Im Jahre 1810 berichtet GAY LUSSAC (*A. ch.* **76**, 245), daß nach den Untersuchungen von LAVOISIER, FABRONI und THENARD zum Zustandekommen der alkoholischen Gärung das Zusammenwirken eines zuckerhaltigen Materials und eines eigentümlichen Fermentes animalischer Natur notwendig sei. Man nahm damals an, daß die Gärung ohne Hilfe des Sauerstoffs eintreten und fortlaufen könne. GAY LUSSAC war jedoch der Ansicht, daß Sauerstoff hierzu unbedingt nötig sei.

1836 erklärte CAGNIARD LATOUR (*A. ch.* **68**, 206 [1838]) und 1837 DR. SCHWANN in Berlin (*P. A.* **41**, 184 [1837]), daß die Hefe eine Pflanze sei, die durch ihr Leben die Ursache der geistigen Gärung werde. Sie bestehe aus Kügelchen, die sich vermehren und nur im lebenden Zustande auf Zucker einwirken. FRIEDRICH KÜTZING in Nordhausen gelangte durch Versuche und mikroskopische Beobachtungen zu denselben Resultaten wie C. LATOUR und SCHWANN. Auch TURPIN in Paris (*C. r.*, **1838** [2] 402) und H. L. HELMHOLTZ: Über das Wesen der Fäulnis und Gärung, (*Arch. f. anat. Phys. u. wiss. Med. von J. MÜLLER*, **1843**, 453) waren der gleichen Ansicht. HELMHOLTZ erklärte, daß die Fäulnis den für die Entwicklung und Ernährung von lebenden Wesen fruchtbarsten Boden bilde und dadurch in ihren Erscheinungen modifiziert werde. Eine solche durch Organismen modifizierte und an diese gebundene Fäulnis sei die Gärung. Diese Ansicht wurde von den bedeutendsten Chemikern der damaligen Zeit, JUSTUS V. LIEBIG und JAK. BERZELIUS, auf das entschiedenste bekämpft. BERZELIUS war der Meinung, daß die Gärung durch eine katalytische Kraft bewirkt werde, während nach Ansicht LIEBIGs leicht zersetzliche stickstoffhaltige Stoffe bei ihrer Zersetzung die chemische Bewegung auf die Atome der gärungsfähigen Körper fortpflanzen und so den Zerfall bewirken sollten (LIEBIG: *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikulturchemie und Physik*, Braunschweig 1840). Für diese Theorie trat HOPPL-SAYLER ein. Ein Binde-

glied zwischen den entgegengesetzten Anschauungen der beiden Parteien bildete diejenige LUDWIGS MITSCHERLICHs, nach dessen Ansicht die Gärung durch Organismen bewirkt werde, jedoch nicht durch ihre Lebenstätigkeit, sondern durch Kontaktwirkung (Monat.berichte der Akademie zu Berlin, Dec. 1841, 186). Für die rein chemische Natur der Gärung trat auch BREYERs (zu BERTHOLLS) „sur fermentation alcoolique“, *C. r.* 44, 762 (1857)) Schließlich siegte durch die Versuche PASTEURs die von CAGNIARD LATOUR, SCHWANN und KLÜTZING vertretene vitalistische Anschauung. PASTEUR vertrat entschieden die Ansicht, daß die Hefe zufolge ihrer Lebenstätigkeit den Zucker zerlege. Er stellte auch fest, daß bei der Gärung neben Alkohol und Kohlensäure Bernsteinsäure entstehe und daß Glycerinbildung mit der Alkoholgärung verbunden sei. Er wies ferner nach, daß jede Art von Gärung ihre spezielle Art von Mikroorganismen benötige, und stellte den Satz auf, daß keine Gärung ohne Organismen möglich sei. Von außerordentlicher Bedeutung für das Brauereigewerbe waren PASTEURs Untersuchungen über die schädliche Einwirkung der Spätpilze auf die Gärung. Aber die Gärung selbst sagt PASTEUR (*A. ch.* 3) 58, 323): „Ich nenne alkoholische Gärung diejenige, welche den Zucker unter dem Einflusse des Fermentes, das die Bezeichnung Bierhefe führt, zersetzt. Dies ist die Gärung, welche den Wein und alle alkoholischen Getränke liefert. Eine alkoholische Gärung wird niemals eintreten ohne die Gegenwart von Hefezellen. Der chemische Vorgang der Gärung ist hauptsächlich eine den Lebensprozeß der Hefe begleitende Erscheinung; sie lautet damit an und endet damit; eine Alkoholgärung ohne gleichzeitige Organisation, Entwicklung und Vermehrung der Hefe, d. h. ohne fortgesetztes Leben, findet niemals statt.“

Der Streit um die Ursache der Gärung, der sich durch PASTEURs Versuche zugunsten der vitalistischen Anschauung, der auch die bedeutendsten Gärungstechniker zuneigten, entschieden hatte, wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts durch BUCHNERs Entdeckung der Zymase definitiv entschieden. BUCHNER stellte im Jahre 1896 (*B.* 30, 117 (1897)) fest, daß durch Auspressen der Hefezellen ein Saft erhalten wird, der durch seinen Gehalt an einem Enzym, der Zymase, imstande sei, in Zuckerlösungen Gärung hervorzurufen. Es ist dadurch festgestellt, daß die lebende Hefe die Gärung hervorruft, aber nur durch ihren Gehalt an Zymase. Das 19. Jahrhundert brachte also die wissenschaftliche Erklärung für den Gärungsvorgang.

Nicht minder bedeutend waren die Fortschritte, die es in technischer Beziehung der Alkoholherzeugung zu teil werden ließ. So brachte das Jahr 1811 für Preußen die von THOMAS revidierten und umgearbeiteten GRAYNSCHEN Tabellen. Seit 1824 dienen in Frankreich die GAY LUSSACSCHEN Tabellen für die amtliche Alkoholbestimmung. Für Deutschland wurde die Tabelle von A. F. W. BRIX revidiert. 1898 wurden neue Tafeln für Gewichtsalkoholometer von der kaiserlichen Normaleichungskommission herausgegeben, die heute noch in Geltung sind. Seit 1825 fanden die Kartoffelbrennereien größere Verbreitung, und die Hefefabrikation hielt ihren Einzug in Deutschland. Die Kunstheferebereitung, deren erste Anfänge bis zum Jahre 1766 zurückreichen, erfuhr eine bedeutende Vervollkommnung durch CHRISTIAN HANSENS Forschungen über das physiologische Verhalten der Brauerhefen und die Einführung der Hefezucht in die Brauerei, die durch P. LIEBIG auf die Brennerei übertragen wurde. Wichtig war für die Kunstheferebereitung die von R. KOCH ausgearbeitete Methode der Bakterienkultur und die Einführung der Verwendung der Milchsäuregärungskultur in die Brauerei durch das Institut für Gärungsgewerbe, Berlin 1896. Durch Aufstellung der Regeln des Systems der natürlichen Hefezucht durch ERICHSEN

wurde die Kunstheferebereitung auf eine bedeutende Höhe gebracht. Vereinfacht wurde sie durch Einführung der Verwendung technischer Säuren durch EFFRONT und BUCHHEIT. Das 19. Jahrhundert brachte auch den Fortschritt vom Hand- zum Maschinenbetrieb und eine Vervollkommnung der Destillierapparate. Es brachte uns den Übergang vom Einblasenapparate, der, um einen hochprozentigen Spiritus zu erhalten, eine wiederholte Destillation notwendig machte, zu dem vom Rittergutsbesitzer JOH. H. LEBRECHT PISTORIUS in Weißensee bei Berlin erfundenen Zweiblasenapparat und 1822 die Einführung der Destillation mit direktem Dampf durch Sir ANTON PERRIER aus Cork in Irland. Aus dem Zweiblasenapparate hat sich im Laufe der Zeit der kontinuierliche Destillationsapparat entwickelt, der instande ist, Spiritus von 93<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Gew.-% durch einmalige Destillation zu liefern. Die Kartoffelbrennerei erhielt eine große Förderung durch die Einführung des HENZE-Dämpfers in den Siebzigerjahren des 19. Jahrhunderts. Das Ende des 19. Jahrhunderts brachte auch einen großen Aufschwung in der technischen Verwertung des Spiritus, vor allem durch Erfindung des Spiritusglühlichtes und der Spiritusmotore. Auch das beginnende 20. Jahrhundert brachte eine Fülle neuer Errungenschaften, von denen die bedeutendsten die Erforschung des physiologischen Zustandes der Hefe durch DELBRÜCK und seine Mitarbeiter und die Aufklärung der Entstehungsart des Fuselöles bei der alkoholischen Gärung durch EHRLICH sind.

### **A. Rohmaterialien.**

Zur Alkoholgewinnung dienen 4 Gruppen von Rohmaterialien.

Die 1. Gruppe enthält die stärkeemehlhaltigen Rohstoffe. Diese können nicht ohne weiteres der Gärung unterworfen werden, sondern es ist nötig, die Stärke erst in Zucker zu verwandeln. Dies geschieht durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung eines Enzymes, der Diastase, auf die Stärke. Als Lieferant für die Diastase werden die verschiedenen Getreidearten benutzt, die im gemälzten Zustande größere Mengen Diastase enthalten. Außerdem kommen noch verschiedene Pilzarten hierfür in Betracht. Speziell in Deutschland dienen hauptsächlich stärkeemehlhaltige Rohmaterialien zur Alkoholgewinnung. Zu ihnen gehören die Kartoffel, Trockenkartoffel, die verschiedenen Getreidearten, Mais, Reis, Darr, Hirse, Buchweizen, Kastanien, Bohnen, Erbsen, Manioka, Bananen, Topinambur sowie die Abfälle der Stärkefabrikation.

Die 2. Gruppe enthält die zuckerhaltigen Körper, aus denen Alkohol durch Gärung und nachfolgende Destillation gewonnen werden kann. Zu dieser Gruppe gehören vor allem die Zuckerrüben und das Zuckerrohr, die Nebenprodukte bei der Zuckerfabrikation, wie die Melasse, ferner verschiedene zuckerhaltige Früchte und Wurzeln, Blüten und sonstige Pflanzenteile.

Zur 3. Gruppe gehören die alkoholhaltigen Rohstoffe, aus denen dieser durch einfache Destillation gewonnen werden kann. Hierzu gehören Bier und Wein und die Abfälle bei der Wein- und Bierbereitung.

Die 4. Gruppe enthält die cellulosehaltigen Rohstoffe, wie Holz und Torf, und die Abfälle bei der Cellulosefabrikation, die Sulfitlauge.

#### **I. Stärkemehlhaltige Rohstoffe.**

Die Stärke ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub> (s. d.) wird in den Chlorophyllkörnern der grünen Pflanzen unter dem direkten Einfluß des Sonnenlichtes gebildet. Sie entsteht nach STRASSBURGER als erstes geformtes Produkt der Assimilation. Sie bildet kleine

Körner, die ständig wieder aufgelöst werden. Große Stärkekörner findet man nur in den Reservestoffbehältern, wo sie sich aus der bereits assimilierten Substanz bildet. Sämtliche in den Handel kommende Stärke ist als Reservestärke zu betrachten. Sie besitzt je nach der Stammpflanze eine ganz verschiedene charakteristische Form. Die Stärkekörner der Kartoffelknollen sind eiförmige Gebilde mit wellenförmiger Schichtung. Die durchschnittliche Größe beträgt  $0,09\text{ mm}$ . Die Schichtung wird durch die verschiedene Dicke der Schicht erzeugt. Die Reservestärke der verschiedenen Cerealiarten ist wesentlich kleiner und meist zentrisch geschichtet. Größe der Gerstenstärke  $0,0016 - 0,020\text{ mm}$ , der Weizenstärke  $0,0023 - 0,028\text{ mm}$ , der Roggenstärke  $0,0022 - 0,036\text{ mm}$ . Die Roggen-, Weizen- und Gerstenstärke besitzt eine runde Form, die des Maises ist vieleckig mit einem Spalt in der Mitte. Hafer und Reis enthalten zusammengesetzte Stärkekörner. Die der Dolinen sehen wie abgeplattete Kugeln oder Ellipsoide aus.

Die Stärkekörner werden als krystallinische Gebilde (sog. Sphärite) betrachtet, die nach ARTHUR MAYER (Untersuchungen über die Stärkekörner 1895) aus radial angeordneten Triebiten aufgebaut sein sollen. Die Schichtung entspricht auch MAYER dem Wechsel der Tag- und Nachtzeiten. Das Stärkekorn enthält außer Stärkesubstanz noch Cellulose, Proteinkörper, Amide, Fette und Asche. Der Gehalt an Reinstärke schwankt nach SAARE zwischen 96 und 99,11 %, der Eiweißgehalt zwischen 0,18 und 1,82 %, der Aschengehalt zwischen 0,13 und 0,62 %. Nach den Arbeiten von L. MAQUENNE, J. WOLFF, A. FERNBACH und E. ROUX besteht die Reinstärke aus 80–85 % Amylose und 20–15 % Amylopektin. Das Amylopektin ist nach GATIN GRUZEWSKA (C. r. 146. 540 [1908]) ein Schleimkörper, der alle Eigenschaften der Stärke besitzt außer der, sich nach dem Erhitzen zurückzubilden. Das Amylopektin bildet nach GRUZEWSKA im Kartoffelstärkekorn die Hülle in Form von Säcken, während die Amylose die Innenabsubstanz bildet. Das spez. Gew. der Kartoffelstärke beträgt nach HORACE T. BROWN, auf Wasser von  $4^\circ$  bezogen, 1,50–1,51, nach PANOW (Z. f. Spirit. 1907. 432) in Wasser bestimmt 1,648, in Toluol 1,513, das der Weizenstärke in Wasser 1,629, in Toluol 1,502, das der Maisstärke in Wasser 1,623, in Toluol 1,499, das der Reisstärke in Wasser 1,620, in Toluol 1,504. Die Stärke dreht die Polarisationsebene nach rechts. Sie ist im getrockneten Zustande stark hygroskopisch. Beim Erhitzen über  $160^\circ$  geht sie in lösliche Stärke und bei höherer Temperatur in Dextrin über. Sie ist in Alkohol und Äther unlöslich, ebenso in kaltem Wasser, mit heißem Wasser tritt Kleisterbildung ein.



Abb. 208. Verschiedene Arten der Kartoffelstärke.

Vergrößerung 300-fach.

A junges, unentwickeltes Korn; B–E entwickelte Körner; F zusammengesetztes Korn.

Verkleisterungstemperatur nach LINTNER (MAERCKER):

Kartoffelstärke	$100^\circ$	Maisstärke	$70^\circ$	Gerstenstärke	$80^\circ$
Haarmanstärke	$80^\circ$	Roggenstärke	$80^\circ$	Weizenstärke	$80^\circ$
Weizenstärke	$70^\circ$	Luftkeimstärke	$80 - 90^\circ$	Fahnenstärke	$80^\circ$

Nach SAARE benötigen 100 g Stärke zur Verkleisterung mindestens 40 g Wasser. Durch Erhitzen des Stärkekleisters auf  $125^\circ$  wird er verflüssigt, es scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder ein Teil der Stärke aus. Beim Stören von Stärkekleister mit Stärkelösungen tritt Rückbildung ein. Mit Jod bildet sie blaue Jodstärke, die beim

Erwärmen ihre blaue Farbe verliert, beim Erkalten aber wieder zeigt. Durch verdünnte organische und anorganische Säuren wird die Stärke in Dextrose verwandelt. Hierbei treten als Zwischenprodukte lösliche Stärke, Dextrin und Maltose auf. Aus 92 – 94 Teilen Stärke entstehen nach MAERCKLER-DIELBRÜCK 100 Teile Dextrose. Durch Diastase wird sie in Maltose verwandelt, wobei dieselben Zwischenprodukte auftreten wie bei der Verzuckerung durch Säuren.

Als Stärkelieferanten für die Alkoholbereitung kommen zahlreiche Pflanzen in Betracht, deren wichtigste nachstehend aufgeführt sind:

1. Kartoffel. Die Heimat der Kartoffel ist Amerika, u. zw. nach A. v. HUMBOLDT wahrscheinlich Chile. Die Einwohner unterscheiden dort zweierlei Arten von Kartoffeln, die Kartoffel vom wilden Lande, deren Knollen klein und etwas bitter sind, und die Kartoffel, welche angebaut wird und Pogany heißt. In Mexiko wächst sie nach A. v. HUMBOLDT in den höchsten und kältesten Teilen der Kordilleren und Anden, wo man sie durch Frierenlassen und Trocknen konserviert. Man bezeichnet dort die getrocknete Kartoffel als Chuno. Die Zusammensetzung des Chunos ist nach PAROW (*Z. f. Spirit.* 28, 405 [1905] folgende:

Wasser . . . . .	14,54 %	Stickstofffreier Extrakt . .	74,00 %
Protein . . . . .	6,00 "	Rohfaser . . . . .	1,65 "
Fett . . . . .	0,52 "	Asche . . . . .	2,14 "

Die Kartoffelpflanze, *Solanum tuberosum* oder *esculentum*, wurde im Jahre 1585 von FRANZ DRAKE in England eingeführt. Von dort aus verbreitete sie sich über die Niederlande und Frankreich nach Deutschland, wo sie allerdings erst nach dem dreißigjährigen Krieg eine weitere Verbreitung fand.

Nach anderer Ansicht soll die Kultur der Kartoffel im Jahre 1492 über Peru und Ecuador nach Nicaragua gelangt sein, von wo sie in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts bis nach Nordkarolina in Virginien vordrang. In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts soll sie über Sevilla nach Italien und von hier 1588 nach Wien gelangt sein. Nach einer dritten Version soll sie Admiral Sir WALTER RALEIGH im Jahre 1586 von Virginia nach Irland gebracht haben.

Die ersten Mitteilungen über die Möglichkeit, die Kartoffeln zur Alkoholerzeugung zu verwenden, stammen aus dem Jahre 1747 (SCHROHE, *Z. f. Spirit.* 1895, 61). Nach anderen Berichten soll hierüber bereits im Jahre 1682 von JOH. JOACHIM BECHER geschrieben worden sein. Die erste Kartoffelbrennerei in Deutschland wurde in Monsheim in der Pfalz errichtet. Die Verarbeitung der Kartoffel begegnete anfangs großen Schwierigkeiten. Nach W. SCHMIDT „Die Branntweinbrennerei auf der höchsten Stufe der jetzigen Zeit, 1809“, bestand am Anfang des 19. Jahrhunderts in Polen eine große Kartoffelbrennerei, die jedoch wieder einging, da sie zu viel Arbeitskräfte benötigte. Nach SCHMIDT besaß der damals erzeugte Kartoffelbranntwein einen erdigen Geschmack.

Die Kartoffelknolle ist der unterirdische verdickte Stengelteil der Pflanze, deren Augen als verkümmerte Blattanlagen zu betrachten sind. In ihre Zellen ist die Stärke eingelagert, u. zw. enthalten die der Schale, die aus einer mehrfachen Schicht von Korkzellen gebildet ist, am nächsten liegenden Zellen meist nur wenig Stärke, dagegen größere Mengen Eiweiß, während der Stärkegehalt nach der Mitte hin zunimmt. Die Stärke bildet sich in den Blättern der Kartoffelpflanze, u. zw. nur im Sonnenlichte. Daher kommt es, daß in an Sonnenschein armen Jahren die Kartoffeln meist einen geringeren Stärkegehalt besitzen als in an Sonnenschein reichen Jahren. Die in den Blättern gebildete Stärke besteht aus kleinen Körnchen, die durch Enzymwirkung eine Umwandlung in Zucker erfahren und als solcher durch die

Gefäßbündel der Knolle zugeführt werden. Hier findet wieder eine Umwandlung in Stärke und Ablagerung in der der Kartoffelstärke charakteristischen eiförmigen Gestalt mit exzentrischer Schichtung statt. Die Größe dieser Stärkekörner ist sehr verschieden. Sie schwankt zwischen 0,003 und 0,1 mm. Das spez. Gew. der Kartoffeln ist von ihrem Stärkegehalte abhängig. Es differiert zwischen 1,0616 und 1,1468.

Die Zahl der durch Kultur und Zucht erzeugten Kartoffelsorten ist außerordentlich groß. Die am meisten angebauten Sorten sind Wollimann, Märker, Fürst Bismarck, Silesia, Industrie, Imperator, Böhm's Erfolg, Magnum bonum, Topas, Ceres, Up to date, Wollimann 34, Hero, Daber, Bohun, Brücken, Reichskanzler, Athene, Hannibal, Gelbe Rosen, Sächsishe Zwiebel, Sred, Hero, Thiel, Juwel, blaue Riesen, Juno, Fürst v. Lippe, Weltwunder, Achilles etc.

Die Zusammensetzung ist nach MORGEN folgende:

	Maximum	Minimum	Mittel
Spez. Gew.	1,144%	1,0616%	1,106%
Trockensubstanz . . . . .	30,39 %	20,33 %	25,57 %
Wasser . . . . .	79,67 %	69,61 %	74,43 %
Stickstoff . . . . .	0,107%	0,039%	0,034%
Stärke . . . . .	24,26 %	14,92%	16,61%
Zucker . . . . .	1,06 %	0,07%	0,20%
Destros . . . . .	0,20%	0,00%	0,16%
Asche . . . . .	1,208%	0,65 %	1,076%

Der Stärkegehalt ist je nach der Kartoffelsorte sehr verschieden und ist auch von der Witterung der einzelnen Jahre, vom Boden und von der Düngung abhängig. Er kann bei ein und derselben Kartoffelsorte auf demselben Gute um 3% und mehr schwanken. Ja auch unter den einzelnen Kartoffelknollen kann er wesentlich differieren. Den höchsten Stärkegehalt besitzen die mittelgroßen Knollen, während die großen und kleinen meist einen niedrigeren Stärkegehalt aufweisen. Der Stärkegehalt differiert zwischen 9 und 28–30%.

J. F. HOFFMANN untersuchte 160 Proben der Kartoffelernte 1911. Er stellte folgenden Stärkegehalt und Eiweißgehalt fest:

	Stärke	Eiweiß
Richters Imperator . . . . .	15,7–20,9%	1,8–2,8%
Dabersche . . . . .	15,8–22,6%	2,5–3,4%
Jubel . . . . .	14,7–20,6%	2,4–3,4%
Wolltmann 34 . . . . .	14,8–22,0%	2,0–3,2%
Prof. Wolltmann . . . . .	14,0–21,9%	1,9–3,2%
Böhm's Erfolg . . . . .	16,6–23,3%	2,1–3,1%
Vater Rhein . . . . .	14,5–21,3%	2,5–3,9%
Lucya . . . . .	17,2–20,0%	2,6–3,9%
Geh. Rat Haas . . . . .	16,2–21,7%	2,3–3,8%
Schnellerts . . . . .	16,9–22,1%	2,4–4,1%

Der Zuckergehalt der Kartoffel schwankt zwischen 0,4 und 5,0%. Mußt enthält sie auch noch einen geringen Gehalt an Pentosanen. Der Eiweißgehalt schwankt zwischen 0,6 und 4,1%. Hiervon ist nur ein geringer Teil als wirkliches Eiweiß vorhanden. 30–50% des Stickstoffes enthält die Kartoffel in Form von Amidstickstoff. Nach SCHULZE ist letzterer hauptsächlich als Asparagin in der Kartoffel vorhanden. Sie enthält noch geringe Mengen Ammoniumsalze und Solanin. Der Solanin-gehalt beträgt nach M. WINTGEN (*Z. Unters. N. G.* 12, 113) 0,017–0,107%. F. MORGENSTERN (*Landw. Versuchstationen* 65, H. 5) fand in Speisekartoffeln durchschnittlich 0,0125%, in Futterkartoffeln 0,0068%, im allgemeinen in gelben Kartoffeln mehr als in roten. Besonders große Mengen, bis zur dreifachen normalen, wies er in Kartoffeln nach, deren Schalen durch das Licht grün geworden waren.

An Säuren sind enthalten Oxal-, Citronen-, Pektin- und Arabinsäure. Der Rohfasergehalt schwankt nach SAAR zwischen 1,33 und 2,38%. Der Aschen-gehalt zwischen 2,2 und 5,3%.

## Aschenbestandteile nach C. v. WOLFF:

	Maximum	Minimum	Mittel
Kali . . . . .	73,61 %	43,95 %	60,37 %
Natron . . . . .	16,93 %	0,00 %	2,62 %
Kalk . . . . .	6,23 %	0,51 %	2,57 %
Magnesia . . . . .	13,58 %	1,32 %	6,69 %
Eisenoxyd . . . . .	7,18 %	0,04 %	1,18 %
Phosphorsäure . . . . .	27,14 %	8,39 %	17,33 %
Schwefelsäure . . . . .	14,89 %	0,44 %	6,49 %
Kieselsäure . . . . .	8,11 %	0,00 %	2,13 %
Chlor . . . . .	10,75 %	0,85 % -	3,11 %

Die für die Brennerei wichtigsten Bestandteile der Kartoffel sind der Zucker und die Stärke, deren Gesamtheit man als Stärkewert bezeichnet. Bestimmen läßt sich dieser in einer für die Praxis ausreichenden Weise nach dem spez. Gew. Die Kartoffel besteht zum größten Teil aus Wasser und Stärke. Das *spez. Gew.* der Stärke ist wesentlich höher als das der übrigen Bestandteile der Kartoffel. Dieses beträgt nach SAARE 1,65, nach PAROW in Wasser bestimmt 1,648, in Toluol bestimmt 1,513. Je höher demnach das spez. Gew. der Kartoffel ist, desto höher wird der Stärkegehalt derselben sein. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen wurde von MAERCKER, BEHREND und MORGEN 1879 eine Tabelle aufgestellt zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln nach dem spez. Gew., die von FOTH revidiert wurde und heute noch Geltung hat. Zurzeit wird dieselbe einer neuerlichen Revision durch J. F. HOFFMANN unterzogen.

Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln nach dem spez. Gew.

Nach BEHREND, MAERCKER und MORGEN (1879), revidiert und erweitert von G. FOTH (1907).

Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spezifi- sches Gewicht	Stärke- wert	Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spezifi- sches Gewicht	Stärke- wert	Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spezifi- sches Gewicht	Stärke- wert	Gewicht von 5000 g Kartoffeln unter Wasser	Spezifi- sches Gewicht	Stärke- wert
g		%	g		%	g		%	g		%
290	1,0616	10,0	390	1,0846	14,9	490	1,1086	20,1	590	1,1338	25,4
295	1,0627	10,2	395	1,0858	15,2	495	1,1099	20,3	595	1,1351	25,7
300	1,0638	10,5	400	1,0870	15,4	500	1,1111	20,6	600	1,1364	26,0
305	1,0650	10,7	405	1,0881	15,7	505	1,1123	20,8	605	1,1377	26,3
310	1,0661	11,0	410	1,0893	15,9	510	1,1136	21,1	610	1,1390	26,6
315	1,0672	11,2	415	1,0905	16,2	515	1,1148	21,4	615	1,1403	26,8
320	1,0684	11,5	420	1,0917	16,4	520	1,1161	21,7	620	1,1416	27,1
325	1,0695	11,7	425	1,0929	16,7	525	1,1173	21,9	625	1,1429	27,4
330	1,0707	11,9	430	1,0941	17,0	530	1,1186	22,2	630	1,1442	27,7
335	1,0718	12,2	435	1,0953	17,2	535	1,1198	22,5	635	1,1455	28,0
340	1,0730	12,4	440	1,0965	17,5	540	1,1211	22,7	640	1,1468	28,2
345	1,0741	12,7	445	1,0977	17,7	545	1,1224	23,0	645	1,1481	28,5
350	1,0753	12,9	450	1,0989	18,0	550	1,1236	23,3	650	1,1494	28,8
355	1,0764	13,2	455	1,1001	18,2	555	1,1249	23,5	655	1,1507	29,1
360	1,0776	13,4	460	1,1013	18,5	560	1,1261	23,8	660	1,1521	29,4
365	1,0787	13,7	465	1,1025	18,7	565	1,1274	24,1	665	1,1534	29,6
370	1,0799	13,9	470	1,1038	19,0	570	1,1286	24,3	670	1,1547	29,9
375	1,0811	14,2	475	1,1050	19,3	575	1,1299	24,6	675	1,1561	30,2
380	1,0822	14,4	480	1,1062	19,5	580	1,1312	24,9	680	1,1574	30,5
385	1,0834	14,7	485	1,1074	19,8	585	1,1325	25,2	685	1,1587	30,8

Um das spez. Gew. der Kartoffel festzustellen, benutzt man verschiedene Methoden. Da der Stärkegehalt der einzelnen Kartoffeln sehr verschieden ist, wählt man zweckmäßig Methoden, die die Anwendung größerer Kartoffelmengen gestatten, um eine bessere Durchschnittsprobe zu erhalten. Die älteren Methoden, wie die KROCKERSche Probe, bei der nur einzelne Kartoffelknollen verwendet werden, haben daher, wenn nicht eine größere Anzahl von Proben untersucht wird, wenig Anspruch auf Genauigkeit. Bei der KROCKERSchen Methode sucht man sich eine Kochsalzlösung

zu bereiten, die dasselbe spez. Gew. besitzt wie die zu untersuchenden Kartoffeln. Hierfür stellt man eine gesättigte Kochsalzlösung her, gibt eine oder mehrere Kartoffeln in diese und verdünnt die Lösung so lange mit Wasser, bis die Kartoffel schwimmt. Dann bestimmt man mittels eines Aräometers das spez. Gew. der Flüssigkeit und kann nun aus der Tabelle den Stärkegehalt ablesen. Da man meist mehrere Knollen benutzt, diese aber in der Regel nicht gleiches spez. Gew. besitzen, so verdünnt man die Salzlösung so lange, bis die Hälfte der Kartoffeln untersteht und die andere Hälfte schwimmt. Das spez. Gew. der Salzlösung ist dann annähernd gleich dem mittleren der Kartoffeln. Auch die STOHMANSCHE Methode, bei der ebenfalls nur einige Kartoffeln Verwendung finden, wird in der Praxis kaum mehr angewandt. Bei dieser wird festgestellt, wieviel Wasser durch die Kartoffel verdrängt wird und aus dem Gewicht der Kartoffel und dem Volumen des verdrängten Wassers das spez. Gew. berechnet.

Am meisten Verwendung finden die Kartoffelwagen nach HEIMANN (Abb. 209), PAROW (Abb. 210 und 211) und v. REICHNER (Abb. 212) und die sog. Kartoffelwage „Rapid“ (Abb. 213). Die beiden ersten Wagen ermitteln das spez. Gew. der Kartoffeln nach dem ARCHIMEDESschen Prinzip. Es wird bei diesen das Gewicht einer bestimmten Menge Kartoffeln (5 kg) unter Wasser festgestellt. Durch Abziehen des Gewichtes unter Wasser von dem Gewichte derselben Kartoffelmenge über Wasser erhält man das Volumen und kann sich hieraus das spez. Gew. berechnen. Zur Bequemlichkeit ist den Wagen stets eine Tabelle beigelegt, aus welcher der dem Gewichte unter Wasser entsprechende Stärkegehalt gleich abgelesen werden kann. Bei der PAROWschen Wage ist der eine Hebelarm der Dezimalwage in eine Skala eingeteilt. Mit Hilfe eines Schiebergewichtes wird das Einsinken der Wage bewirkt und dann der Stärkegehalt an der Skala direkt abgelesen. Die Kartoffelwage nach v. REICHNER beruht auf dem Prinzip der NICHOLSONschen Senkwage und des Skalenaräometers. Sie besteht aus einem Schwimmkörper, an dem sich ein Drahtkorb zur Aufnahme der Kartoffeln befindet, der oben eine mit einer Skala versehene Spindel trägt. Je größer das spez. Gew. der Kartoffeln ist, desto tiefer sinkt die Spindel ein, und an dem Schnittpunkt zwischen Spindel und Wasseroberfläche kann der Stärkegehalt abgelesen werden.

Bei der Rapidwage wird das Prinzip der REIMANNschen Wage verwendet, nur geht man hier nicht von einer bestimmten Kartoffelmenge aus, sondern von einem bestimmten Volumen Wasser und stellt fest, wieviel Kartoffeln nötig sind, um das Wasser bis zu einer bestimmten Marke ansteigen zu lassen. Diese Wage besteht ebenfalls aus einem ungleicharmigen Hebelarm, der mit Hilfe eines Laufgewichtes zum Einsinken gebracht wird. Der Arm mit dem Laufgewicht trägt eine Skala, an der sofort der Stärkegehalt abgelesen werden kann.

Bei allen 4 Methoden ist es notwendig, eine gute Durchschnittsprobe der Kartoffel zu entnehmen und diese gründlich zu reinigen. Da beim Trocknen der Kartoffeln auch ihr eigener Wassergehalt vermindert werden würde, was eine Einschümpfung der Kartoffeln und eine Änderung des spez. Gew. zur Folge hätte, so verwendet man die Kartoffeln meist im feuchten Zustande und nimmt dann bei Wage 1, 2 und 3 statt 5000 g Kartoffeln 5050 g. Das Wasser, in dem die Kartoffel gewogen wird, muß eine Temperatur von 17,5° besitzen. Zur Untersuchung können nur gesunde Kartoffeln verwendet werden. Im Wasser schwimmende Kartoffeln müssen zerschnitten werden, da sie mit Gas gefüllte Hohlungen enthalten. Nach SVETZ gehen erkrankte und wieder aufgetaute Kartoffeln bei obigen Untersuchungsverfahren einen zu hohen Stärkegehalt an.

Die zur Zeit der Ernte angelieferten Kartoffeln müssen, da sie nicht auf einmal in der Brennerei verarbeitet werden können, für längere Zeit (bis zu 9 bis 10 Monaten) in Kellern oder Mieten aufbewahrt werden. Während dieser Lagerung gehen in der Knolle ständig enzymatische und speziell Atmungsvorgänge vor sich, wodurch ein Verlust der Kartoffeln an Trockensubstanz eintritt. Die Größe der Verluste ist abhängig von dem Enzymgehalte der Kartoffeln und der Lagerungstemperatur. Je höher die Temperatur, desto größer die Verluste. Hierbei findet ständig

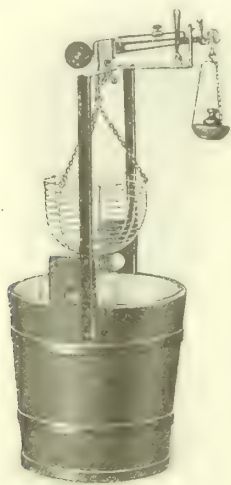


Abb. 209. REIMANNsche Wage.

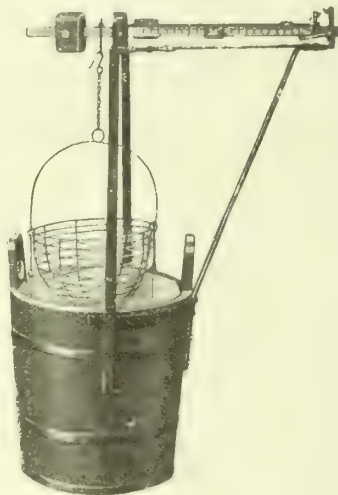


Abb. 210. PAROWsche Wage.

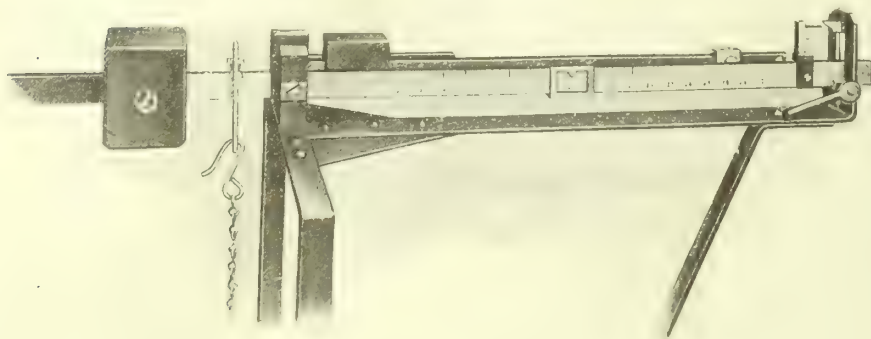


Abb. 211. Hebelarm mit Skala der PAROWschen Wage.

eine Überführung von Stärke in Zucker und eine Zersetzung (Veratmung) des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser unter Wärmebildung statt. Veratmung und Zuckerbildung halten sich nach MÜLLER-THURGAU (*Z. f. Spirit.* 27, 76 [1904]) bei 6–8° das Gleichgewicht. Bei niedrigerer Temperatur wird die Atmung schwächer und hört bei –2° ganz auf. Die Kartoffeln werden dann infolge Anreicherung an Zucker süß. Die Stärkeverluste betragen nach WOLLNY 1,2–2,1 % bei normaler Atmung, bei sehr warmer Atmung können sie nach NOBBE bis zu 40,6 % steigen. Verringert werden können die Verluste durch Herabsetzung der Lagerungstemperatur. Größere Verluste entstehen auch durch die im Frühjahr stets auftretende Keimung der Kartoffeln. Diese betragen nach C. KRAMER bei 1–2 cm Keimlänge 3,2 %, bei

2–3 cm 5,3% und bei 3–4 cm Kernlänge des an 90% der Gesamtlänge. Ein Gewichtsverlust tritt auch auf durch Wasserverdunstung der Kartoffeln. Bei größerer Wasserverdunstung als Veratmung kann es vorkommen, daß der Stärkegehalt der Kartoffeln zunimmt, trotzdem ein Stärkeverlust besteht. Die größten Verluste treten während der Lagerung der Kartoffeln durch Fäulnis ein. Die Fäulnis wird aber durch starke Erhitzung der Kartoffeln eingeleitet. Eiweißreiche Kartoffeln schützen

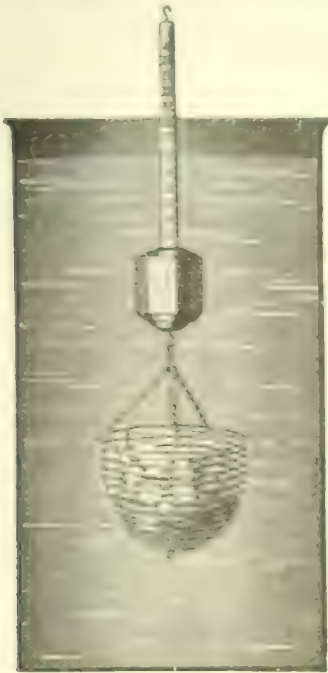


Abb. 212. v. d. HEIDESche Wage.

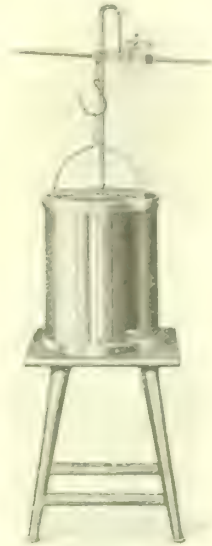


Abb. 213. Kartoffelwage „Rapid“

sich nach DELBRICK stärker als eiweißarme. Nach HENNEBERG wird die Widerstandsfähigkeit der Kartoffelsorten gegen Fäulnisbakterien begünstigt durch hohen Zuckergehalt der Kartoffeln. Krankheiterscheinungen während der Vegetationsperiode begünstigen ebenfalls die Fäulnis. Die am häufigsten auftretenden Krankheiten sind nach O. APPEN und W. KREITZ folgende (D. Landwirtschaftl. Presse 84. 685 [1907])

Name der Krankheit	Erreger	Kraut	Knolle	Zeit	Schutzmittel
Kraut- und Knollenfaule	Phytophthora infestans	Braun-Flecken mit weißem Saum	braun-braunlich schmiernde Flecken der Schale	Juli bis September	Bespritzen des Krautes mit Kupferkalkbrühe
Schwarzbeinigkeit	Bact. phyt.	Schwarz mit Grunde schwarz und abgestorben	nicht	Juni bis Juli	Verwendung gesunden unzerschnittenen Saates
Schorf	Pile Oospora scabres		schorfige Stellen		Beizen des Saatgutes mit 100% Seifenlösung frische Atzkalkdüngung
Dürrfleckenkrankheit	Pile Alternia solani	Dürrflecken auf den Blättern	–	Juli bis September	Spritzen mit Kupferkalkbrühe

Name der Krankheit	Erreger	Kennzeichen		Zeit	Schutzmittel
		Kraut	Knollen		
Eisenfleckigkeit	?	—	braune rostfarbene Flecken im Fleisch	?	?
Bakterienringkrankheit	Bakterien	Verkümmerung der Stengel und Blätter	Gefäßbündel ring tiefbraun bis schwarz	Vegetationsperiode	Verwendung gesunden unzerschnittenen Saatgutes
Fusarium Stengelfäule	Pilz Fusarium	Blätter rollen sich zusammen	gelbgefärbte Gefäßbündel in Knollen und Stengel	Juni bis Juli	Verwendung gesunden unzerschnittenen Saatgutes
Kräuselkrankheit	Fusarium	Verkümmerung und Verkürzung der Blätter	klein, oft glasig	Juli	Verwendung gesunden unzerschnittenen Saatgutes

Die Kartoffelernte im Deutschen Reiche betrug:

1903 429,92 Mill. dz	1907 455,38 Mill. dz
1904 362,87 " "	1908 463,42 " "
1905 483,23 " "	1909 467,06 " "
1906 429,37 " "	1910 434,68 " "

Der durchschnittliche Ertrag war:

1907 pro ha 138,1 dz
1908 " " 140,7 "
1909 " " 140,5 "
1910 " " 137,9 "

Zur Alkoholerzeugung werden in Deutschland jährlich ca. 25 Mill. dz Kartoffeln verwendet; ca. 43 Mill. dz gehen während der Lagerung durch Fäulnis etc. verloren.

2. Trockenkartoffel. Die in den letzten Jahrzehnten ganz wesentlich gesteigerten Kartoffelernten und die jährlich durch Fäulnis entstehenden Verluste regten zu der Frage an, ob nicht durch Trocknung der Kartoffeln ein großer Teil des durch Fäulnis entstehenden Verlustes an Nationalvermögen gerettet werden könnte. Im Jahre 1894 gingen die ersten Anregungen hierzu von seiten des Vereins der Spiritusfabrikanten in Form eines Preisausschreibens für Methoden und Apparate zur Herstellung von Trockenkartoffeln aus, und im Laufe von nicht 2 Jahrzehnten hat sich die Kartoffeltrocknung zu einer bedeutenden landwirtschaftlichen Industrie entwickelt. Man unterscheidet je nach der Herstellungsweise 2 Arten von Trockenkartoffeln: Trockenschnitzel und Kartoffelflocken. Erstere werden durch Trocknung mittels direkter Heizgase erzeugt. Zur Herstellung der Flocken werden die Kartoffeln erst mit Dampf gekocht und dann durch Pressen zwischen zwei mit Dampf geheizten Walzen getrocknet. In bezug auf Zusammensetzung und Nährwert ähneln die Trockenkartoffeln sehr dem Mais. Ihr Stärkegehalt ist je nach dem Gehalte der Rohkartoffeln sehr verschieden, jedoch nicht derartigen Schwankungen unterworfen wie der des Maises. Der Wert der beiden Sorten für die Alkoholgewinnung ist der gleiche (vgl. auch Kartoffeltrocknung).

Zusammensetzung einiger Trockenkartoffelproben nach PAROW:

	Schnitzel			Flocken		
Wasser . . . . .	17,4 %	11,14 %	9,53 %	15,2 %	11,7 %	12,0 %
Asche . . . . .	3,42 %	3,29 %	4,12 %	—	—	—
Faser . . . . .	1,51 %	1,33 %	2,14 %	1,9 %	2,7 %	—
Protein . . . . .	6,93 %	6,34 %	6,01 %	6,6 %	6,9 %	5,5 %
Fett . . . . .	0,17 %	0,18 %	0,12 %	0,1 %	0,2 %	0,4 %
Stickstofffreie Extraktstoffe . . . . .	70,57 %	77,72 %	78,08 %	72,5 %	72,0 %	78,0 %

3 Gerste. Stammpflanze *Hordeum vulgare* und mehrere Varietäten. Sie dient bei der Alkoholfabrikation nicht nur ihres Stärkegehaltes wegen als Rohmaterial, sondern wird hauptsächlich als Diastaselieferant benutzt. Sie ist ebenso wie die anderen Getreidearten die Eigenschaft bei der Keimung die Umwandlung der Stärke in Zucker besorgende Enzym, die Diastase, zu bilden. Sie wird hierzu in weit ausgedehnterem Maße verwendet als die anderen Getreidearten, weil sie billiger ist als diese, auch mehr Diastase bilden kann und sich leichter mälzen läßt. Man verwendet in der Brennerei nicht die wertvollen großkörnigen zweizeiligen Gersten, die eine verhältnismäßig große Alkoholausbeute liefern würden, sondern meist die billigen kleinkörnigen vier- und sechszelligen. Bevorzugt werden die ausländischen, insbesondere die russischen und rumänischen Gersten, die, soweit ihr Hektolitergewicht nicht mehr als 62–63 kg beträgt, mit dem niedrigen Zollsatz von 1,30 M. pro kg belastet sind, während die Braugersten einen solchen von 4,00 M. zu tragen haben. Die Einfuhr zum niedrigeren Satze ist auch bei höherem Hektolitergewicht möglich, wenn die Gerste mit Eosin denaturiert wird. Hierdurch wird die Verarbeitung der Gerste zu Braumalz unmöglich, während die Eosinfärbung für die Alkoholgewinnung ohne jeden Nachteil ist. Die Zollbehörde kommt dem Brennereigewerbe auch insofern entgegen, als sie den Bezug von ausländischer Gerste mit höherem Hektolitergewicht für Brennereizwecke zum Zollsatz von 1,30 M. auch dann gestattet, wenn sie in besonderen Räumen gelagert und besonders gebucht wird, so daß jederzeit eine zollamtliche Kontrolle möglich ist. Die wertbestimmenden Eigenschaften der Gerste sind in erster Linie neben dem Stärkegehalte der Eiweißgehalt und die Keimfähigkeit. Zur Bestimmung der letzteren dient eine große Anzahl von Apparaten. Einer der häufigst gebrauchten ist der von SCHÖNFELD (Abb. 214).

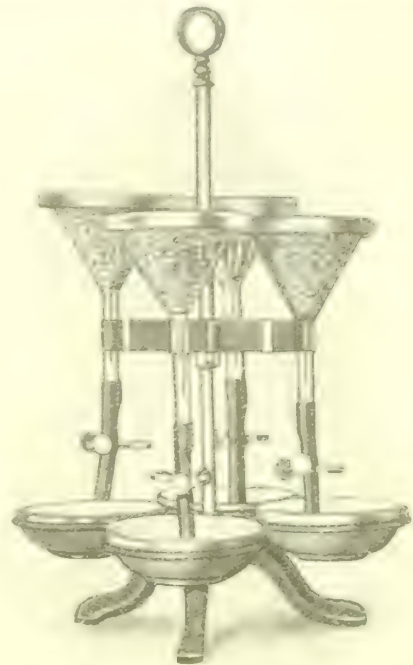


Abb. 214. Keimapparat nach SCHÖNFELD.

Zur Ausführung der Bestimmung wird die Gerste in dem Glastrichter 3 Stunden geweicht. Nach dem Ablassen des Wassers bleibt sie dann 10–12 Stunden ohne Wasser stehen, worauf sie nochmals 2–3 Stunden geweicht wird. Nach 48 Stunden wird durch Auszählen der gekeimten Körner die Keimungsenergie festgestellt. Die nicht gekeimten Körner werden nochmals einige Stunden unter Wasser gehalten, und nach weiteren 24 Stunden wird festgestellt, ob noch einige Körner gekeimt haben. Die Gesamtzahl der gekeimten Körner bezeichnet man als Keimfähigkeit. Eine gute Brenngerste soll eine Keimfähigkeit von 80–98% besitzen.

Zusammensetzung der Gerste nach KONIG im Mittel von 544 Gerstenanalysen:

Wasser	12,96%
Eiweiß	9,83%
Faser	4,08%
Asche	2,50%
Stoffstofffreie Extraktstoffe	68,71%

## Äthylalkohol.

Durchschnittliche Zusammensetzung nach Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchsstation Halle (MAERCKER):

	Vollkörnige Gerste	Mittelgerste	Kleinkörnige Gerste
Eiweiß . . . . .	8,0 ‰	9 – 10 ‰	12 – 14 ‰
Faser . . . . .	3,5 ‰	4,5 ‰	6,5 ‰
Stärkewert . . . . .	63,0 ‰	60 – 61 ‰	57,0 ‰

Analyse von 3 typischen russischen Gersten nach KIBY:

	Vollkörnige Gerste	Mittelgerste	Kleinkörnige Gerste
Wasser . . . . .	14,90 ‰	14,85 ‰	14,30 ‰
Protein . . . . .	12,82 ‰	12,60 ‰	12,72 ‰
Stärke . . . . .	47,85 ‰	47,95 ‰	48,30 ‰
Bruch . . . . .	0,4 ‰	0,45 ‰	0,40 ‰
Unkraut . . . . .	4,70 ‰	3,90 ‰	3,90 ‰
1000 Körnergewicht . . . . .	33,5 g	34,5 g	35,7 g
ht-Gewicht . . . . .	60,4 g	61,4 g	62,0 g
Keimungsenergie . . . . .	96,3 ‰	96,7 ‰	97,8 ‰

Amerikanische Gersten:

		Mittel
Wasser . . . . .	4,53 – 14,06 ‰	6,95 ‰
Eiweiß . . . . .	8,66 – 14,70 ‰	10,96 ‰
Fett . . . . .	2,03 – 3,75 ‰	2,69 ‰
Faser . . . . .	1,67 – 4,96 ‰	3,61 ‰
Asche . . . . .	1,62 – 4,64 ‰	2,88 ‰
Stickstofffreie Extraktstoffe . . . . .	68,99 – 75,75 ‰	72,91 ‰

Aschengehalt der Gerste nach WOLFF:

	Maximum	Mittel	Minimum
Gehalt der Gerste an Rein- asche . . . . .	3,09 ‰	2,60 ‰	1,09 ‰
Diese enthält:			
Kali . . . . .	32,2 ‰	20,15 ‰	11,39 ‰
Natron . . . . .	6,00 ‰	2,54 ‰	
Kalk . . . . .	4,20 ‰	2,60 ‰	1,21 ‰
Magnesia . . . . .	12,47 ‰	8,62 ‰	5,00 ‰
Phosphorsäure . . . . .	42,56 ‰	34,58 ‰	26,01 ‰

4. Roggen, Stammpflanze: *Secale cereale*, wird sowohl als Maischmaterial als auch als Diastaselieferant in der Brennerei und Preßhefefabrikation verwendet. Zur Alkoholfabrikation benutzt man die großkörnigen schweren Roggensorten, während zur Hefefabrikation meist die kleinkörnigen für sich allein oder gemischt mit großkörnigen Verwendung finden. Der Roggen zeichnet sich vor den übrigen Getreidesorten dadurch aus, daß er bereits im Rohkorne Diastase in großer Menge enthält (WINDISCH und JETTER, *Z. f. Spirit.* 1907, 541), die imstande ist, fast die gesamte Stärke des Kornes in Zucker zu verwandeln. Nach Untersuchungen von H. LANGE, HAYDUCK und HENNEBERG enthält er einen Giftstoff, der auf gewisse Bakterienarten und untergärrige Hefen eine Giftwirkung ausüben kann. Nach Untersuchungen ELLRODTS können durch diese Giftwirkung in Brennereien, die mit untergärriger Bierhefe arbeiten, Betriebsstörungen hervorgerufen werden. Die Giftwirkung ist nach ELLRODT bereits im eingeteigten Korn vorhanden und nimmt bei der Maischbereitung ständig zu. Sie ist am stärksten direkt nach der Verzuckerung, wird aber durch die Säuerung mittels Milchsäurebakterien oder durch Zusatz von technischen Säuren wieder vollkommen aufgehoben. Nach HAYDUCK und HENNEBERG sind vor allem Calciumsalze geeignet, die Giftwirkung zu paralysieren.

Zusammensetzung des Roggens nach KÖNIG:

		Mittel
Wasser . . . . .		13,37 ‰
Eiweiß . . . . .	8,80 ‰ 18,66 ‰	11,19 ‰
Fett . . . . .	1,60 ‰ – 2,50 ‰	1,68 ‰
Faser . . . . .	1,80 ‰ – 4,00 ‰	2,16 ‰
Asche . . . . .		2,24 ‰
Stickstofffreie Extraktstoffe . . . . .	59,00 ‰ – 70,00 ‰	69,36 ‰

Roggen enthält meist eine große Menge Pentosan. Der Gehalt an solchen beträgt nach TOLLENS 13,01 %, nach KÖNIG 10,45 %. Die Asche zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an Phosphorsäure (nach E. v. WOHLF 30,0 % – 50,35 %) und Kali (27,78 % – 37,54 %) aus.

5. Weizen, Stammpflanze: *Triticum vulgare*, mit zahlreichen Varietäten und Rassen. Der Weizen wird hauptsächlich zur Kornbrennerei, seltener zur Hefefabrikation verwendet. Auch in ersterer dient er meist nur zur Herstellung von Spezialbranntweinen, da er als Rohmaterial für die Spiritusgewinnung meist einen zu hohen Preis besitzt. Ausgedehntere Verwendung findet er als Malz bei der Gervelfabrikation in Belgien. In Deutschland wird er zur Malzbereitung in der Brennerei kaum benutzt, obwohl er größere Mengen Diastase zu liefern vermag als die übrigen Getreidearten. Er findet dagegen, gemälzt, in der Weißbierbrauerei und als Backhilfsmittel Verwendung.

Mittlere Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser . . . . .	13,40 %	Stickstofffreie Extraktstoffe 68,70 %
Eiweiß . . . . .	12,4 %	Faser . . . . . 2,0 %
Fett . . . . .	1,85 %	Asche . . . . . 1,7 %

Eiweißgehalt und Stärkegehalt schwanken ebenso wie der des Roggens innerhalb weiter Grenzen, doch ist der Stärkegehalt meist etwas höher als der des Roggens und der Gerste. Der Pentosangehalt und der Gehalt der Asche an Kali und Phosphorsäure ist etwas geringer. Wie der Roggen enthält auch der Weizen einen für gewisse Mikroorganismen sehr giftigen Stoff.

6. Hafer, Stammpflanze: *Avena sativa*, findet in der Kornbrennerei und Hefefabrikation als Maischmaterial nur sehr geringe Verwendung, dagegen wird er in der Kartoffelbrennerei zur Diastaseerzeugung vielfach benutzt, trotzdem er bedeutend weniger davon liefert als Gerste und Roggen. Man verwendet ihn daher nicht rein, sondern mit zwei Drittel Gerste gemischt. Infolge seines Gehaltes an flüssigem Fett beeinflusst er die Gärung günstig (Verhinderung der Schaumgärung) und wirkt infolge seines Gehaltes an Salzen auf die Gärwirkung der Hefe anregend. Das Fett bzw. der ätherische Auszug enthält nach TÖPLER 11,40 % Lecithin. Im Gegensatz zum Roggen und Weizen wirkt er nicht giftig auf Bierhefe.

Mittlere Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser . . . . .	4,60 % – 18,46 %	Mittel 12,81 %
Eiweiß . . . . .	6,27 % – 18,20 %	10,25 %
Fett . . . . .	1,75 % – 12,11 %	3,27 %
Stickstofffreie Extraktstoffe . . . . .	42,90 % – 64,10 %	59,68 %
Faser . . . . .	4,41 % – 2,2 %	9,17 %
Asche . . . . .	1,67 % – 8,20 %	3,02 %

Nach MITZAKEW schwankt der Eiweißgehalt zwischen 9,7 und 13,72 %, der Gehalt an stickstofffreien Extraktstoffen zwischen 55,73 und 57,98 %. Der Pentosangehalt ist nach TOLLENS zuweilen recht hoch, bis zu 15,04 %. Die Asche enthält weniger Kali und Phosphorsäure als die der übrigen Getreidearten, dagegen mehr Kieselsäure.

7. Mais, Stammpflanze: *Zea mays*. Der Mais wird in Deutschland meist nur in gewerblichen Brennereien verarbeitet, da in landwirtschaftlichen Brennereien seine Verarbeitung nur in Süddeutschland, Bayern, Württemberg und Baden ohne Verlust an Brennrecht gestattet ist. Besonders ausgedehnte Verwendung findet er in der Hefefabrikation, wo er zuweilen bis zu 60 % der Rohmaterialien ausmacht. Nur in Jahren von Kartoffelmißernten, wie z. B. in der Kampagne 1911–1912, kann vom Bundesrat die Maisverarbeitung ohne Brennrechtskürzung in landwirtschaftlichen Kartoffelbrennereien gestattet werden.

Die Zusammensetzung des Maises ist je nach der Provenienz sehr verschieden. Besonders der Wasser- und Stärkegehalt ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen. Nach Untersuchungen im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland schwankte der Stärkegehalt der in der Brennkampagne 1911/1912 verarbeiteten Maissorten zwischen 44,23 und 65,13%, der Wassergehalt zwischen 11,80 und 23,80%, der Stärkegehalt in Trockensubstanz zwischen 53,9 und 75,5%. Der Wassergehalt ist abhängig von der Lagerzeit. Direkt nach der Ernte ist er am größten und nimmt mit der Lagerung ständig ab. Nach SCHAGY (Z. f. Spirit. 1898, 414) beträgt er im

Oktober	18,0 - 30,2%	am häufigsten 24,0 - 26%	April	15 - 19,0%	am häufigsten 17%
November	18,0 - 26,1%	" 24,0 - 26%	Mai	13 - 16,5%	" 15%
Dezember	18,0 - 26,0%	" 23%	Juni	12 - 14,0%	" 13%
Januar	17,0 - 26,0%	" 23%	Juli	11 - 12,0%	" 12%
Februar	16,0 - 24,3%	" 21,5 - 22%	August	11 - 12,0%	" 12%
März	15,5 - 24,0%	20%			

#### Zusammensetzung nach KÖNIG:

		Mittel
Wasser	4,68 - 21,20%	13,32%
Eiweiß	5,57 - 14,38%	9,58%
Fett	1,64 - 12,01%	5,09%
Rohfaser	0,99 - 7,58%	2,65%
Asche	0,51 - 3,92%	1,47%
Stickstofffreier Extrakt	52,09 - 73,78%	67,89%

#### Italienischer Mais

Wasser	13,32%
Eiweiß	9,97%
Fett	4,12%
Rohfaser	2,69%
Asche	1,86%
Stickstofffreier Extrakt	68,04%

#### Light Corn

Wasser	13,32%
Eiweiß	10,18%
Fett	4,78%
Rohfaser	1,68%
Asche	1,40%
Stickstofffreier Extrakt	68,64%

#### Amerikanischer Mais

##### Dent Corn

Wasser	13,32%
Eiweiß	9,36%
Fett	4,95%
Rohfaser	2,20%
Asche	1,41%
Stickstofffreier Extrakt	68,70%

##### Western Corn

Wasser	9,10%
Eiweiß	8,30%
Fett	3,70%
Rohfaser	1,75%
Asche	1,20%
Stickstofffreier Extrakt	66,00%

##### Sweet Corn

Wasser	13,32%
Eiweiß	11,40%
Fett	7,77%
Rohfaser	2,85%
Asche	1,81%
Stickstofffreier Extrakt	62,85%

#### Weißer Pferdezaunmais

Wasser	11,38%
Eiweiß	8,09% in Trockensubstanz
Fett	5,74% "
Asche	1,51% "
Stickstofffreier Extrakt	84,64% "

#### Gr. gelber ung. Mais

Wasser	11,33%
Eiweiß	8,86% in Trockensubstanz
Fett	3,57% "
Asche	1,63% "
Stickstofffreier Extrakt	85,94% "

#### Zusammensetzung der Asche:

	Maximum	Mittel	Minimum
Kali	31,86%	27,93%	24,33%
Kalk	3,76%	2,28%	0,47%
Magnesia	17,35%	14,98%	12,12%
Phosphorsäure	53,69%	45,00%	37,63%

Beim Einkauf für Brennereizwecke ist vor allem darauf zu achten, daß der Mais einen möglichst geringen Wassergehalt besitzt. Je geringer der Wassergehalt, desto größer der Stärkegehalt und dementsprechend die Ausbeute an Alkohol. Sehr wenig Wasser enthält gewöhnlich der havarierte getrocknete Mais, meist nur 4 - 6%. Da der Preis desselben niedriger ist als der des gesunden Maises, so ist er für die Brennerei sehr gesucht. Nicht geeignet ist er für die Hefefabrikation, da die Haltbarkeit der daraus erzeugten Hefe meist sehr mäßig ist. In neuerer Zeit trocknet man den havarierten Mais häufig unter Anwendung von schwefliger Säure. Dieser Mais besitzt gewöhnlich eine schöne gelbe Farbe, neigt nicht zur Schimmelbildung und hat einen eigenartigen säuerlichen Geruch. In Brennereien gibt er häufig zu Klagen Anlaß, da die aus solchem Mais hergestellten Maischen meist schlecht vergären. Verschiedentlich wurde auch das Auftreten von Krankheiten unter dem Viehstand nach Verfütterung der aus solchem Mais hergestellten Schlempe beobachtet.

8. Reis, Stammpflanze: *Oryza sativa*, findet in Deutschland kaum in der Brenneret Anwendung, dagegen häufig in Italien und in den Tropen. Er dient vielfach zur Arrakfabrikation.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser	78,16%
Eiweiß	6,38%
Fett	1,08%
Rohfaser	0,52%
Asche	1,37%
Stickstofffreier Extraktstoff	69,38%

9. Hirse findet ebenfalls in Deutschland nur wenig Verwendung als Mätschmaterial in der Brenneret. In Rußland wird sie vielfach vermälzt und als Diastase-lieferant benutzt.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

	Kolbenhirse	Rispenhirse	geschält	Mohrhirse	Zuckerhirse
Wasser	8,60%	12,00%	11,77%	11,07%	14,58%
Eiweiß	3,12%	1,00%	4,76%	3,82%	3,18%
Fett	11,81%	10,00%	10,91%	9,79%	9,48%
Rohfaser	1,20%	8,07%	2,80%	1,92%	2,54%
Asche	2,60%	1,80%	2,89%	1,1%	1,71%
Stickstofffreier Extrakt	61,44%	61,11%	60,10%	70,92%	68,51%

10. Datt, Sorghohirse, Negerkorn, enthält nach MAECKER 60–65% Stärkemehl.

11. Manioka, Stammpflanze: *Manihot utilisima*. Die Maniokawurzel wird in den Tropen vielfach als menschliches Nahrungsmittel benutzt. Zuweilen dient sie auch zur Spiritusfabrikation. In neuerer Zeit kommt sie in getrocknetem Zustande nach Europa, wo sie speziell in Frankreich und Belgien, vereinzelt auch in Deutschland als Rohmaterial der Spiritus- und Preßhefefabrikation Verwendung findet.

Zusammensetzung nach RANSOHOFF:

Wasser 14,00%, Eiweiß 2,06%, Zucker 1,90%, Stärkewert nach MAECKER best. 66,89%, Stärkewert, polarimetrisch bestimmt, 67,40%.

12. Buchweizen findet zur Spiritusfabrikation nur selten Verwendung, dagegen wird er in der Hefefabrikation nach dem Wiener Verfahren angewendet, um die Bildung des Hefeschaums zu befördern. Es ist zweckmäßig, den Buchweizen im ganzen Körne einzukauten, da die im Handel befindlichen Buchweizenmehle häufig stark verfälscht sind.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

	ungeschält	geschält
Wasser	13,27%	12,68%
Eiweiß	11,41%	10,21%
Fett	2,68%	1,90%
Rohfaser	11,44%	1,65%
Asche	2,38%	1,68%
Stickstofffreier Extrakt	58,79%	71,70%

13. Erbsen. Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser 13,80%, Eiweiß 23,35%, Fett 1,88%, Rohfaser 5,57%, Asche 2,75%, stickstofffreier Extrakt 52,65%.

14. Pferdebohnen werden neuerdings als erweißhaltiges Zumätschmaterial in der Preßhefefabrikation verwendet.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

	geschält	stark
Wasser	7,87–10,00%	14,00%
Eiweiß	13,00–16,00%	25,00%
Fett	0,81–0,70%	1,80%
Rohfaser	5,10–1,00%	8,20%
Asche	2,10–1,00%	5,00%
Stickstofffreier Extrakt	50,00–58,00%	43,20%

15. Lupinen werden ebenfalls wegen ihres Eiweißgehaltes in der Preßhefe-industrie verwendet.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

		Mittel
Wasser . . . . .	9,45 – 21,6 %	14,71 %
Eiweiß . . . . .	27,45 – 52,20 %	37,79 %
Fett . . . . .	1,30 – 5,53 %	4,25 %
Rohfaser . . . . .	7,73 – 18,57 %	14,23 %
Asche . . . . .	2,69 – 4,92 %	3,54 %
Stickstofffreier Extrakt . . . . .	17,89 – 40,87 %	25,49 %

16. Sojabohnen. Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser 10,14 %, Eiweiß 33,74 %, Fett 19,15 %, Rohfaser 4,68 %, Asche 5,24 %, stickstofffreie Extraktstoffe 27,09 %.

17. Kastanien. Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser 39,82 %, Eiweiß 3,80 %, Fett 2,49 %, Rohfaser 8,09 %, Asche 2,09 %, stickstofffreie Extraktstoffe 43,71 %. Nach E. LAVES (*Z. f. Spirit.* 1902, 471) enthalten die Roßkastaniensamen 8,0 % Eiweiß, 7,0 % Rohfett, 77,0 % stickstofffreie Extraktstoffe und 2,6 % Asche. Die stickstofffreien Extraktstoffe bestehen aus 50 % Stärke und Hemicellulose, 14 % Rohrzucker, 13 % Glykosiden und 0,2 % Gerbstoff. Die Glykoside und der Gerbstoff lassen sich nach dem FLÜGGESchen Patent entfernen. Nach LAVES beträgt die Ausbeute aus 100 kg 25 l Alkohol.

18. Eicheln. Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser 37,12 %, Eiweiß 4,11 %, Fett 3,05 %, Rohfaser 8,95 %, Asche 1,50 %, stickstofffreie Extraktstoffe 45,27 %.

19. Pülpe ist ein Abfallprodukt der Stärkefabrikation. Sie zeigt je nach den Rohmaterialien und der Einrichtung der Fabrik, in welcher sie erzeugt wird, eine wechselnde Zusammensetzung. Der Wassergehalt schwankt zwischen 96 und 90 %. In der Trockensubstanz enthält schlecht ausgewaschene und geriebene Pülpe 70 bis 80 %, gute Pülpe 50–60 % und Pülpe aus vorzüglich arbeitenden Stärkefabriken ca. 45 % Stärke.

Mittlere Zusammensetzung:

	Nach MAIRCKER	F. v. WOLFF
Wasser . . . . .	86,00 %	86,00 %
Eiweiß . . . . .	0,7 %	0,8 %
Asche . . . . .	0,40 %	0,40 %
Faser . . . . .	1,80 %	1,0 %
Fett . . . . .	0,10 %	0,1 %
Kohlehydrate . . . . .	11,0 %	11,7 %

Um sie haltbar und transportfähig zu machen, wird sie getrocknet.

Zusammensetzung des trockenen Produkts nach PAROW:

Wasser . . . . .	18,77 %	14,60 %	11,40 %	13,05 %	7,10 %
Asche . . . . .	3,67 %	3,25 %	3,50 %	7,80 %	7,10 %
Faser . . . . .	2,21 %	8,00 %	5,90 %	14,84 %	12,20 %
Fett . . . . .	0,67 %	0,20 %	0,30 %	0,55 %	0,20 %
Eiweiß . . . . .	10,19 %	1,38 %	3,90 %	4,45 %	3,60 %
Kohlehydrate . . . . .	64,49 %	69,57 %	75,00 %	59,31 %	69,80 %

20. Bananen und Bananemehl. Man unterscheidet zweierlei Bananen, Obstbananen und Gemüsebananen. Während die reifen Obstbananen größere Mengen Zucker enthalten, besteht die stickstofffreie Substanz der Gemüsebananen und der unreifen Obstbananen größtenteils aus Stärke. Nach REICH (*Z. Unters. N. G.*, 2, 208–226 [1911]) enthalten unreife Obstbananen in der Trockensubstanz im Mittel 86,4 % Stärke und 2,7 % Zucker, reife dagegen 79,0 % Zucker und 4,5 % Stärke. Die getrockneten unreifen Obst- und Gemüsebananen kommen auch in Form eines Mehles in den Handel.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser 74,95%, Eiweiß 1,45%, Fett 0,43%, Zucker 16,20%, Rohfaser 0,6%, stickstofffreie Extraktstoffe außer Zucker 5,37%.

21. Bataten, auch Yamswurzel, Sweet Potato oder Caunibat genannt, sind die Knollen der *Dioscorea Batatas* Decand. Sie werden in Afrika, den Inseln der Südsee und des Indischen Ozeans gebaut und speziell in Japan vielfach zur Herstellung von Branntwein benutzt.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser	80,35 – 80,43%	Mittel
Eiweiß	0,47 – 0,96%	7,16%
Fett	0,14 – 1,19%	1,31%
Rohfaser	0,79 – 0,86%	0,60%
Asche	0,66 – 4,53%	1,07%
Stickstofffreier Extrakt	11,89 – 25,47%	1,19%
		24,11%

Die Wurzeln werden, da sie im frischen Zustande beim Aufbewahren leicht verderben, in Scheiben geschnitten und an der Sonne getrocknet.

22. Wurzeln der Quecke, Stamppflanze: *Triticum repens*, werden zuweilen zur Spiritusfabrikation verwendet. Sie enthalten größere Mengen Stärke.

Den Übergang von den stärkehaltigen Rohstoffen zu den zuerhaltigen bilden die inulinhaltigen, zu denen in erster Linie die Topinambur- und die Helianthknollen gehören.

23. Topinambur, Stamppflanze: *Helianthus tuberosus*. Nach BEHREND ist das Kohlehydrat der Knolle nicht, wie angenommen wird, Inulin, sondern Lävulin (*Z. f. Spirit.* 1904, 241). Nach DUBREUXFAUR eignet sich die Frühjahrs-topinambur besser für die Spiritusfabrikation als die Herbsttopinambur, da die Knolle im Frühjahr mehr Zucker besitzt als im Herbst. Nach BEHREND enthält die Frühjahrs-topinambur 1,6 – 6,87% der Trockensubstanz als direkt reduzierenden Zucker.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

Wasser	71,64 – 84,24%	Mittel
Eiweiß	0,90 – 3,27%	79,12%
Fett	0,11 – 0,44%	1,89%
Rohfaser	0,64 – 2,98%	0,18%
Asche	0,85 – 2,52%	1,25%
Stickstofffreier Extrakt	13,60 – 18,70%	1,16%
		16,40%

24. Helianthi, Stamppflanze: *Bois Helianthus desapetalus* oder *Helianthus doyonicoideus*, gehört ebenso wie Nr. 23 zur Familie der Sonnenblumengewächse. Ihre Heimat ist Nordamerika.

Zusammensetzung nach KOCHS (*Z. f. Spirit.* 1909, 161):

Wasser	72,02%	72,62%	72,62%
Trockensubstanz	27,98%	27,38%	27,38%

Die Trockensubstanz besteht aus:

Rohprotein	3,52%	3,85%	3,20%
Zucker	2,27%	3,57%	3,74%
Inulin und verwandten Stoffen	16,84%	16,57%	15,97%
Rohfaser	0,41%	0,00%	0,87%
Cellulose	1,23%	1,14%	1,17%
Mineralstoffen	1,44%	1,30%	1,44%

25. Renntiermoos enthält nach STENBERG (*Z. f. Spirit.* 1897, 157) ca. 1% Stärke und sehr viel Amylocellulose. Nach ZETTERLAND enthält es bis zu 120% Amylocellulose plus Stärke. Die erste Renntiermoosbrennerei wurde 1868 in Stockholm errichtet.

26. Seegrass und Seetange enthalten sehr viel Stoffe, die sich unter Anwendung von Phosphorsäure in Glykose verwandeln lassen. Es existiert für die Verarbeitung desselben ein *F. P.* 412959 von H. SIMONIN und JEAN.

## II. Zuckerhaltige Rohstoffe.

Von den zuckerhaltigen Rohstoffen kommen in erster Linie die Zuckerrübe und die Melasse in Betracht. Die Zuckerrübe findet in Deutschland für die Alkoholfabrikation keine Verwendung, da die Alkoholfabrikation aus ihr mit einer höheren Steuerabgabe belastet ist; dagegen werden in Frankreich große Mengen Alkohols aus Zuckerrüben erzeugt. Auch Melasse findet in Deutschland nur in ca. 30 Betrieben als Rohmaterial Verwendung. Die Verarbeitung derselben unterliegt ebenfalls einer höheren Steuerabgabe.

1. Zuckerrübe, Stammpflanze: *Beta cida altissima*. Der Zuckergehalt schwankt zwischen 8–18%. Er besteht in der Hauptsache aus Rohrzucker, doch enthalten die Rüben auch 0,13–0,28% Invertzucker und geringe Mengen Raffinose. Letztere Zuckerart tritt nach STAMMER besonders in Jahren auf, in denen durch Kälte und Nässe Wachstumsstörungen hervorgerufen wurden. Der Nichtzucker der Rüben besteht aus Cellulose, Pflanzensäuren (Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Tricarbaldehydsäure, Aconitsäure, Citronensäure, Oxycitronensäure), Gummiarten (Metarabin, Arabinsäure, Paraarabin, Galaktan), Rübenfarbstoff, Fetten und Harzen (Phytosterin, Rübenharzsäure), aromatischen Stoffen (Vanillin, Coniferin, Brenzcatechin), Eiweiß, Leucin, Asparagin, Glutamin, Tyrosin, Lecithin, Cholin, Betain, Citracinsäure. An anorganischen Stoffen enthalten sie Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen teils an organische Säuren, teils an Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und Chlor gebunden. Der Durchschnittszuckergehalt der Zuckerrüben betrug im Laufe der letzten zehn Jahre 17,56%, der Aschengehalt 0,428%.

2. Rübenmelasse. Die Melasse ist der technisch nicht mehr krystallisierbare eingedickte Rübensaft. Wegen ihres unangenehmen Geruchs und Geschmacks ist sie für menschliche Genußzwecke nicht brauchbar. Sie besteht nach STAMMER aus 50% Zucker, 30% Nichtzucker und 20% Wasser. Vom Nichtzucker sind ein Drittel anorganische Substanzen, deren Hauptbestandteil das Kali ist. Die Zusammensetzung ist je nach der Beschaffenheit der Rüben und der Arbeitsweise verschieden. Man unterscheidet drei Arten von Melassen, Rohzuckermelasse, Raffineriemelasse und Restmelasse. Erstere stammt aus den Zuckerfabriken, die Raffineriemelasse aus Raffinerien und Restmelasse aus Betrieben, die die Melasse nach dem Strontianitverfahren entzuckern.

Durchschnittliche Zusammensetzung der Trockensubstanz dieser drei Melassenarten nach STOHMANN:

	Rohzuckermelasse	Raffineriemelasse	Restmelasse
Organische Substanz . . . . .	90,80%	90,90%	94,7%
Asche, frei von Kohlensäure . . .	9,20%	9,10%	5,3%
Gesamtzucker als Rohrzucker . .	64,30%	61,60%	63,1%
Raffinose . . . . .	—	—	15,1%
Gesamtstickstoff . . . . .	2,15%	2,01%	0,6%
Eiweißstickstoff . . . . .	0,11%	0,07%	0,05%

Zusammensetzung der kohlensäurefreien Asche nach E. v. WOLFF:

	Maximum	Mittel	Minimum
Kali . . . . .	72,74%	69,85%	66,15%
Natron . . . . .	15,86%	12,17%	9,42%
Kalk . . . . .	7,09%	5,70%	4,37%
Phosphorsäure . . . . .	0,80%	0,60%	0,23%
Schwefelsäure . . . . .	2,56%	2,04%	1,59%
Chlor . . . . .	11,32%	10,26%	8,51%

Die Rübenzuckermelassen besitzen meist alkalische Reaktion. Die in den deutschen Rohzuckertabriken erzeugte Menge beträgt ca. 2,8 Mill. dz, die der Raffinerien ca. 1,1 Mill. dz, die Erzeugung an Restmelasse ca. 200000 dz.

3 Zuckerrohrmelasse wird nur in außereuropäischen Ländern in der Brennerei verarbeitet. Sie dient zur Herstellung von Spiritus, Whisky, Arrak und Rum.

	Zusammensetzung nach SAAB	Zusammensetzung nach F.F. HILL
Wasser . . . . .	26,50 %	16,40 %
Asche . . . . .	3,21 %	6,66 %
Rohrzucker . . . . .	35,3 %	37,54 %
Invertzucker . . . . .	19,8 %	24,80 %
Stickstoff . . . . .	0,4 %	—
Andere organische Stoffe . . . . .	18,40 %	—

4 Obstarten. Von den übrigen zuckerhaltigen Rohstoffen werden in Deutschland in ausgedehnterem Maße nur die Obstarten und von diesen nur bestimmte Sorten benutzt. Diese finden jedoch keine Verwendung zur Herstellung von Spirit, sondern aus ihnen werden durch Gärung und nachherige Destillation sog. Edelbranntweine gewonnen. Am häufigsten verwendet man Pflaumen, Kirschen, Zwetschen, Reineclauden und Mirabellen. Die Heimat der Obstbrennerei in Deutschland ist Bayern, Elsaß-Lothringen, Baden, Württemberg und Hessen (= a. Trinkbranntwein).

Zuckergehalt der verschiedenen Obstarten nach KÖNIG:

	Zuckergehalt	Bestandteile
Äpfel . . . . .	7,97 %	0,88 %
Birnen . . . . .	7,61 %	1,38 %
Pflaumen . . . . .	14,71 %	—
Reineclauden . . . . .	5,93 %	1,54 %
Mirabellen . . . . .	4,07 %	1,01 %
Pflaumen . . . . .	3,06 %	3,02 %
Aprikosen . . . . .	10,03 %	—
Kirschen . . . . .	11,17 %	—
Stachelbeeren . . . . .	7,10 %	1,05 %
Johannisbeeren . . . . .	6,61 %	0,08 %
Himbeeren . . . . .	4,38 %	0,95 %
Heidelbeeren . . . . .	5,92 %	—
Brombeeren . . . . .	5,30 %	0,48 %
Maulbeeren . . . . .	9,19 %	—
Preiselbeeren . . . . .	1,53 %	—
Weintrauben . . . . .	14,30 %	—

Zur Herstellung von Edelbranntweinen dienen auch die Wurzeln verschiedener Gentianeen, z. B. von *Gentiana bavarica*, *lutea* und *punctata*.

### Seltenere zuckerhaltige Rohmaterialien.

5 Zichorienwurzel. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 75,60 %, Eiweiß 1,01 %, Fett 0,40 %, Zucker 3,41 %, Inulin u. s. w. 17,62 %, Rohfaser 0,97 %, Asche 0,78 %.

Zusammensetzung nach BIBRA: Wasser 73,8 %.

### Trockensubstanz.

	Zichorien-Wurzel	Süße-Wurzel
Eiweiß . . . . .	0,968 %	0,466 %
Ätherische Öle . . . . .	Spuren	Spuren
Harz, löslich in Äther und Alkohol . . . . .	0,791 %	0,89 %
Harz, unlöslich . . . . .	0,091 %	0,071 %
Saure Körper . . . . .	3,502 %	3,096 %
Zucker . . . . .	2,008 %	17,812 %
Inulin . . . . .	10,771 %	10,040 %
Phosphorsäure . . . . .	0,120 %	0,150 %
Gerbsäure . . . . .	Spuren	Spuren
Unverdaulich . . . . .	1,121 %	46,010 %

6. Mohrrübe. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 86,77 %, Eiweiß 1,18 %, Fett 0,29 %, Zucker 6,42 %, Rohfaser 1,67 %, Asche 1,03 %, sonstige stickstofffreie Extraktstoffe 2,64 %.

7. Johannisbrot. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 15,36 %, Eiweiß 5,65 %, Fett 1,12 %, Zucker 47,54 %, sonstige stickstofffreie Extraktstoffe 21,50 %, Rohfaser 6,35 %, Asche 2,48 %.

8. Korinthen. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 25,35 %, Zucker 61,85 %, Pektinstoffe 1,67 %, Säure 1,52 %, Asche 1,84 %.

9. Feigen. Zusammensetzung nach ROLANDS (Journal de la Distillerie franc. 1899, 794): Wasser 84,65 %, Invertzucker 10,00 %, Säure als  $H_2SO_4$  berechnet 0,036 %, Asche 1,057 %, Pektinstoffe 1,573 %, stickstoffhaltige Extraktstoffe 2,614 %.

10. Datteln. Zusammensetzung nach ELLRODT:

	Kerne	Fleisch
Wasser . . . . .	9,24 %	21,13 %
Eiweiß . . . . .	5,07 %	2,24 %
Fett . . . . .	7,58 %	0,81 %
Asche . . . . .	1,42 %	2,18 %
Rohfaser . . . . .	36,50 %	2,96 %
Kohlehydrate . . . . .	40,19 %	Dextrose 70,80 %

11. Wacholderbeeren enthalten nach DONATH: Wasser 29,44 %, Zucker 29,65 %, Rohfaser 15,83 %; nach RITTHAUSEN: Wasser 10,77 %, Zucker 14,36 %, Rohfaser 31,60 %; nach BEHREND: Stickstoffsubstanz 3,3 %, Ätherextrakt 10,20 %, Rohfaser 16,40 %, Asche 3,00 %, stickstofffreie Extraktstoffe 45,50 %, davon Zucker 25,80 %, in Wasser lösliche Substanz 35,10 %.

12. Mowra flowers, Stammpflanze: *Bassia latifolia*. Zusammensetzung: Wasser 16,5 %, Asche 4,92 %, Protein 3,96 %, lösliche Extrakte 70,03 %, Rohrzucker 14,03 %, Invertzucker 53,60 %.

In selteneren Fällen finden noch Riesenmöhren, Asphodillwurzeln, Meerzwiebeln, die Früchte von *Cactus opuntia*, Sorghorohr, Grünmais, Krapp, Melonen, Früchte des Erdbeerbaumes, Kakaofruchtfleisch und Agaven zur Spiritusfabrikation Verwendung.

### III. Alkoholhaltige Rohstoffe.

Unter ihnen ist es vor allem der Wein, der speziell in Frankreich, Italien und neuerdings auch in größerer Menge in Deutschland zur Bereitung von Weinsprit und Kognak Verwendung findet. Zur Kognakbereitung dienen hauptsächlich bessere Weine, während zur Weinspritbereitung auch kranke und geringere Weine benutzt werden können. Zur Spritzerzeugung werden auch Wein, Weinhefe, Bierhefe, Tropfbier, Bierrückstände und Obsttreber herangezogen.

### IV. Cellulosehaltige Rohstoffe.

Die Fabrikation von Spiritus aus Cellulose ist ein Problem, das Wissenschaftler und Praktiker schon seit Jahrzehnten bewegt. Verschiedentlich wurden Fabriken gegründet, die jedoch infolge Unrentabilität des Verfahrens meist sehr bald den Betrieb wieder einstellen mußten. Im letzten Jahre wurde eine große Fabrik in Amerika zur Erzeugung von Spiritus aus Holz gegründet, die bei einer täglichen Produktion von 7000 l das l für 12 Pf. herstellen will (vgl. auch G. FORT, *Ch. Ztg.* 1913, 1221, 1297, sowie R. von DEMUTH, *Z. angew. Ch.* 1913, 786) Ob sich dies nicht wieder als Utopie erweisen wird, muß die Zukunft lehren. Dagegen ist es in neuerer Zeit GOSTA ECKSTRÖM (Swensk kemisk Tidskrift, 1909, Nr. 7) gelungen, die Sulfitlaugen der Cellulosefabrikation auf Spiritus zu verwerten. Nach ECKSTRÖM enthält 1 l Sulfit-

lange 100–115 g organische Stoffe und 12–15 g Mineralstoffe (Stolzer, *Z. angew. Ch.* 1909, 1909, und 120 g organische Stoffe und 15 g Mineralstoffe). Auf 1000 kg Sulfitecellulose fallen 8,3 l bzw. Sulfidationssäure, die enthält nach Eckström's Untersuchungen 2,5% Zucker, wovon 1,6% vergärbare sind.

### V. Wasser.

Es findet bei der Alkoholfabrikation außer zur Siedung der Dampfkessel für Reinigungszwecke und als Mältschwasser Verwendung. Von einem guten Mältschwasser verlangt man vor allem, daß es frei von Mikroorganismen ist, die die Hefe schädigen können. In Bezug auf seinen Salzgehalt müssen die gleichen Anforderungen wie an ein gutes Trinkwasser gestellt werden. Nach König wirken 0,08–0,16%  $\text{Ca}^{++}$  im Wasser günstig auf den Eisestoffhaushalt. Nach Wimmann ist ein solcher Gehalt günstig für die Diastasebildung, dagegen nach Kösser nachteilig für die Verzuckerung und die Gärung. Calciumcarbonat begünstigt die Verzuckerung und die Vergärung, was speziell durch Haywood festgestellt wurde, der in Brauereien durch Zusatz von Calciumcarbonat zum Mältschwasser eine ganz wesentliche Beschleunigung der Gärung erzielte. Der Kalkgehalt des Wassers ist auch insofern von außerordentlicher Bedeutung, als er die Giftwirkung des Roggens und Weizens auf Hefen und Bakterien aufheben kann. Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak sind im Brennereibetrieb dann schädlich, wenn damit ein größerer Gehalt an Hefeschädlingen verbunden ist, was beim Vorhandensein von Ammoniak und salpetriger Säure stets der Fall zu sein pflegt. Salpetrige Säure wirkt auch als solche sehr ungünstig auf die Gärung ein. Ein zu großer Chlorgehalt kann in der Mälzerei den Wachstumsprozeß ungünstig beeinflussen. Ein Eisengehalt des Wassers ist sowohl in der Mälzerei als auch besonders in der Hefefabrikation schädlich.

## B. Die technische Erzeugung des Alkohols.

Wie sich schon aus der Einleitung zu den Rohmaterialien ergibt, sind zur unmittelbaren Gewinnung des Alkohols nur diejenigen Stoffe geeignet, in denen er fertig gebildet vorhanden ist. Die übrigen machen, je nachdem ob das Molekül der Stärke, des Zuckers oder der Cellulose abgebaut werden soll, eine verschiedene Vorbehandlung erforderlich, so daß sich auch hier die gleiche Unterteilung wie bei den Rohmaterialien empfiehlt. Und zwar soll hierbei zunächst nur die Zubereitung der verschiedenen Rohstoffe bis zur Entstehung des Alkohols und erst anschließend daran die Gewinnung des Alkohols durch Destillation und seine etwaige Reinigung und Konzentration erörtert werden.

### 1. Bildung des Alkohols aus stärkehaltigen Rohstoffen.

Die Verarbeitung der verschiedenartigen stärkehaltigen Rohstoffe erfolgt im wesentlichen nach den gleichen Prinzipien. Nachdem sie einer gründlichen Reinigung unterzogen sind, erfolgt die Aufschüttelung der Stärke durch Verkleisterung, um den chemischen Abbau des Moleküls zu erleichtern. Sie wird meist durch Erhitzen mit Dampf unter Druck bewirkt, nur bei verschiedenen Getreidearten, namentlich Roggen und Gerste, werden die verkleisterten und mit Wasser gemischten Rohstoffe statt dessen unter Zusatz von etwas Malz längere Zeit bis fast auf die Verkleisterungstemperatur erwärmt. Die nunmehr aufgeschlossene Stärke wird der Verzuckerung (Maltchprozeß) unterworfen, die nach drei Verfahren durchgeführt werden kann: 1. mittels Säuren, 2. mittels Maltediasen, 3. mittels Pilzdiastase (Amyloverfahren).

Für Deutschland ist das zweite dieser Verfahren weitaus am wichtigsten; denn die bei seiner Durchführung abfallende Schlempe hat sich als ein bewährtes Viehfutter erwiesen, welches umso wertvoller ist, als die deutschen Brennereien meist landwirtschaftliche Betriebe sind. Bei einer Verzuckerung der Stärke durch technische Säuren würde die Eignung der Schlempe als Viehfutter erheblich herabgesetzt werden; so kam es, daß dieses Verfahren früher namentlich auf solche Gegenden beschränkt blieb, deren klimatische Verhältnisse der Malzbereitung ungünstig waren. In neuerer Zeit geht man in diesen Betrieben mehr und mehr zum Amyloverfahren über; auch in Deutschland bestehen zurzeit bereits fünf Amylobrennereien.

Die zur Verzuckerung nötige Diastase wird durch das Mälzen des Getreides, bzw. durch die Kultur des Pilzes in der Maische erzeugt. Die verzuckerten Maischen unterliegen einer Gärung, wobei der Zucker durch die Zymase, das Enzym der Hefe, in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten wird. Die erforderliche Hefe muß auf geeigneten Nährböden gezüchtet werden. Die vergorene Maische liefert endlich durch Destillation den Alkohol, wobei die entgeistete Maische als Rückstand (Schlempe) verbleibt.

Bis zur Entstehung des Alkohols lassen sich mithin folgende Stadien unterscheiden:

1. Bereitung des Malzes, 2. das Maischen, 3. Hefebereitung, 4. Gärung der Maische.

Von diesen soll die Bereitung des Malzes zunächst für sich behandelt werden, während die Punkte 2, 3 und 4 an Hand der Kartoffelbrennerei erörtert werden; ihr schließt sich die Behandlung der übrigen Glieder dieser Rohstoffgruppe an.

### 1. Die Diastase und die Malzbereitung.

Als Entdecker des diastatischen Vorganges wird KIRCHHOFF bezeichnet. Er stellte 1814 fest; daß die Getreidekörner einen eiweißähnlichen Stoff enthalten, der imstande ist, Stärke in Zucker überzuführen, und daß diese Fähigkeit der Getreidekörner durch den Wachstumsprozeß gesteigert werde. Dieser Körper wurde 1833 von BIOT und BERSOZ Diastase genannt. 1870 stellte SCHWARZER (*J. pr. Ch.* **1**, 212 [1870]) fest, daß die beim Verzuckerungsprozeß entstehende Zuckermenge von der Temperatur abhängig sei und daß bei höherer Temperatur mehr Dextrin gebildet werde als bei niedriger. Man unterscheidet zwei Arten von Diastase, die bereits im Korne vorhandene, auch Translokationsdiastase genannt, und die bei der Keimung entstehende, die Sekretionsdiastase. Nach A. FERNBACH (*Annales de la Brasserie et Distillerie* **14**, 73 [1911]) besteht die letztere aus einem Gemisch von drei verschiedenen Diastasen, einer verflüssigenden, einer dextrinisierenden und einer verzuckernden. F. CHRZASZEC (*Z. f. Spirit.* **1911**, 545) ist der Ansicht, daß sie aus zwei verschiedenen Körpern zusammengesetzt ist, einer verflüssigenden und einer verzuckernden, und daß letztere wahrscheinlich aus mehreren besteht. Nach BROWN und MORRIS findet sich die Hauptmenge der Diastase im Endosperm, u. zw. zu 95,1 %. Die Bildung der Diastase reguliert sich nach PFEFFER gemäß dem Bedarf der Pflanze. Aus ihren Lösungen kann sie durch Alkohol und Ammoniumsulfat ausgefällt und auf verschiedene Art gereinigt werden. Sie enthält nach OSBORNE 16,10 %, nach WROBLEWSKI 16,53 %, nach LINTNER 10,41 % Stickstoff. Beim Aufbewahren in wässriger Lösung verliert sie nach EFFRONT an Wirksamkeit, nach MAQUENNE nimmt die verzuckernde Kraft beim Aufbewahren zu. Nach EFFRONT (*Les Enzymes et leurs applications* 1900, Carré, Paris) kann die verzuckernde Kraft eines Malzauszuges durch gewisse Mengen Milchsäure gesteigert werden, während die verflüssigende abnimmt. Nach MAQUENNE und ROUX (*C. r.* **142**, 1387 [1906]) ist die alkalische Reaktion für die Verzuckerung die günstigste sowohl in bezug auf Schnelligkeit als auch auf Maltosebildung. Die neutrale Reaktion ist ungünstig für

Konservierung der Diastase. Säuren aktivieren anfangs die Diastase, hemmen sie aber nachher wieder. Geringe Mengen freier Säuren und saure Salze begünstigen die Diastasewirkung, vermindern aber nach MAQUENNE und ROUS die Haltbarkeit. Schwermetalle wirken schädlich. Ungünstig wirken auch Alkalien und alkalisch reagierende Carbonate. Die günstigste Temperatur für die verzuckernde Wirkung der Diastase liegt bei 50–60°. Die Wirkung beginnt nach MÜLLER-THURGAU bei 0°. Die oberste Grenze ist nach MAERCKER-DELBRÜCK bei 85°. Das Optimum für die verflüssigende Kraft liegt bei 70°. Die Einwirkung der lösenden Wirkung der Diastase ist bei den verschiedenen Stärkearten verschieden.

Nach LINTNER werden bei 4stündiger Einwirkung gelöst:

	100°	50°
Kartoffelstärke	92,18%	99,41%
Leinwarte	19,08%	31,14%
Großkornstärke	92,81%	96,23%
Grünmalzstärke	92,13%	96,20%
Wassermalze	91,08%	94,39%
Maisstärke	11,46%	34,00%
Ingwerstärke	39,70%	41,94%
Hüllstärke	92,50%	91,18%

Nach der Verkleisterung werden die sämtlichen Stärkesorten leicht gelöst. Die Wirkung der Diastase ist nach EFFRONT (Die Enzyme und ihre Anwendung, 1890) und nach VAN LAER (Bulletin de Belgique, Jubiläumsnummer Mai 1912) eine rein katalytische. Das Enzym findet sich nach der Reaktion unverändert wieder vor, wenn man bei Temperaturen arbeitet, die es nicht zerstören. Nach W. LISBONNE und E. VILGOUT (Annales de la Brasserie et de la Distillerie 18, 274 [1912]) ist die Malzdiastase bei absoluter Abwesenheit von Elektrolyten unwirksam, durch Zusatz von solchen erhalten Diastase-Lösungen einen beträchtlichen Teil ihrer Leistungsfähigkeit zurück. Nach PETZOLD kann die Diastase in Lösung umso höhere Temperatur vertragen, je mehr Zucker in der Lösung vorhanden ist, u. z. w. wirkt Maltose günstig, während Versuche mit Rohrzucker keine günstigen Resultate ergeben haben (*Z. f. Spirit.* 13, 89 [1896]). Im trockenen Zustande verträgt die Diastase höhere Temperatur. Der Abbau der Stärke geht nach BROWN und MORRIS derart vor sich, daß von den fünf Amylingruppen, aus denen die Stärke besteht, eine abgespalten wird, die das schwer verzuckernde Dextrin bildet. Dann wird Wasser aufgenommen und zunächst eine weitere Amylingruppe abgespalten, die durch Wasseraufnahme in Maltose übergehen kann, dann werden die anderen drei Gruppen in Maltose verwandelt. Nach VAN LAER wird die Diastase von der Stärke absorbiert und nach der Verzuckerung wieder frei. Hierdurch erklärt sich die Geschwindigkeit der Wirkung, die vom Verhältnis der noch absorbierten Diastase und der noch produzierbaren Maltose abhängig ist. Nach ED. PROLOCH (*J. Ch. Ph.* 6, 355) nimmt die relative Geschwindigkeit der Zuckerbildung im Anfang ab, bis 30% Maltose gebildet sind, dann wird sie konstant. Nach seiner Ansicht setzt sich die Wirkung aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen, der Bildung eines komplexen Kolloides (Stärke plus Diastase) und der chemischen Veränderung der Stärke. Nach LINTNER findet sofort ein Zerfall in Dextrine statt, die dann weiter abgebaut werden. Nach MAQUENNE verläuft der Prozeß in zwei Stadien. Im ersten wird das Amylin verzuckert, im zweiten das Amylopektin. Nach J. REBOURN GUYON (Annales agronomiques 23, 337 [1897]) wirkt Licht auf die Diastase zerstörend ein; doch wird durch Protein-substanzen die Einwirkung des Lichtes geschwächt. Aus diesem Grunde hält man die Malzkulturen dunkel (oder dämpft das einfallende Licht durch Blaulärben der Fensterscheiben). Außer den verschiedenen Getreidearten enthalten auch mehrere

Bakterien und Pilzarten Diastase. TAKAMINE (*Z. f. Spirit.* 1897, 27) wies solche in *Eurotium Oryzae* nach. Nach KATZ enthalten *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger* und *Bacterium megatherium*, nach CALMETTE und BOLDIN *Mucor alternans*, *Aspergillus Oryzae*, *Mucor Amylomyces* und *Mucor Delemar* Diastase.

Die folgende Tabelle gibt an, wieviel Teile von 100 T. Stärketrockensubstanz durch Diastase bei den verschiedenen Temperaturen umgewandelt werden.

	50°	55°	60°	65°	Verkleisterungstemp
Kartoffelstärke . . . . .	1,13	5,03	52,68	90,34	65°
Reisstärke . . . . .	6,58	9,68	19,68	31,14	80°
Gerstenstärke . . . . .	12,13	53,30	92,81	96,24	80°
Grünmalzstärke . . . . .	29,70	58,56	92,13	96,26	85°
Darmmalzstärke . . . . .	13,07	56,02	91,70	93,62	80°
Weizenstärke . . . . .	—	62,23	91,08	94,58	80°

### Die Malzbereitung (s. auch Bier).

Sie bezweckt die Bereitung der zur Verzuckerung nötigen Diastasemenge. Als hauptsächlichster Rohstoff hierfür dient die Gerste, doch werden auch Roggen, Weizen, Hafer, Mais und Hirse hierzu verwendet. Für die Malzbereitung ist ein Hauptgesetz, daß die größtmögliche Diastasemenge unter möglichst geringen Stoffverlusten erzielt wird. Von den verschiedenen Gerstensorten benutzt man nicht die stickstoffarmen zweizeiligen Gersten, sondern die eiweißreichen vier- und sechszeiligen kleinkörnigen Sorten, von denen wiederum die russischen und rumänischen bevorzugt werden. Nach ELLRODT (Unterschied des Diastasegehaltes von Malzen aus großkörnigen und kleinkörnigen Gersten [*Z. f. Spirit.* 1906, 210]) erzielt man aus 100 kg großkörniger Gerste eine diastatische Kraft von 5920 Einheiten, aus kleinkörniger Gerste eine solche von 7890 Einheiten. Berücksichtigt man den wesentlich höheren Preis der großkörnigen Gerste, so kommt die diastatische Einheit aus großkörnigen Gersten doppelt so teuer zu stehen wie die aus kleinkörnigen. In neuerer Zeit benutzt man in der Brennerei die sog. Eosingerste. Es ist dies aus Rußland eingeführte, durch Zusatz von 1 kg Eosin auf 10000 kg Gerste für Brauzwecke unbrauchbar gemachte Gerste, die sich aber für Brennzwecke sehr gut eignet. Auch Wintergerste findet in der Brennerei vielfach Verwendung. Sie eignet sich besonders gut für die Malzbereitung, da sie infolge ihres hohen Spelzgehaltes auf der Tenne locker liegt, sich weniger stark erwärmt und dadurch eine geringere Bearbeitung benötigt. Von größter Bedeutung ist die Keimfähigkeit der Gerste. Diese soll nach MAERCKER-DELBÜCK 95–98% betragen. Eine geringere Keimfähigkeit ist für den Brennereibetrieb von Schaden, da die nicht keimenden Körner keine Diastase bilden. Eine Gerste mit geringer Keimfähigkeit wird daher stets ein Malz mit geringer diastatischer Kraft liefern. Andererseits bilden die nicht keimenden Körner einen guten Nährboden für Schimmelpilze und Bakterien, u. zw. besonders für Hefeschädlinge. Sie bedeuten daher stets eine große Infektionsgefahr für den Brennereibetrieb. Das Malzgetreide soll frei von zerschlagenen und beschädigten Körnern, von Unkrautsamen und Staub sein. Es soll möglichst gleichmäßig sein, da ungleichmäßige Körner auf der Tenne ungleichmäßig wachsen. Man läßt daher zweckmäßig die Gerste vor dem Gebrauch durch eine Sortiermaschine gehen und zur Befreiung vom Staube, der außerordentlich reich an Bakterienkeimen ist (1 g enthält bis zu 400000 Keime), durch sog. Windfegen. Braunsplitzige, auf dem Felde ausgewachsene Gerste eignet sich nicht für die Malzbereitung. Auch frisch geerntete Gerste wird hierzu zweckmäßig nicht verwendet, da die Keimfähigkeit direkt nach der Ernte meist ungenügend ist, sich aber während der Lagerung gewöhnlich bessert. Von großer Wichtigkeit ist der Feuchtigkeits-

gehalt der Gerste, der möglichst nicht über 12% betragen soll. Häufig ist es für Brennereien nicht möglich, ein Malzgetreide zu erhalten, das allen diesen Anforderungen entspricht. In solchen Fällen ist es notwendig, das Getreide in der Quellweiche einer bestimmten Behandlung zu unterziehen (s. u.) und bei geringer Keimfähigkeit eine entsprechend größere Menge Malz zur Verzuckerung zu verwenden.

Zum Einleiten des Wachstumsprozesses muß dem Getreide zunächst eine entsprechende Wassermenge zugeführt werden. Dies geschieht durch die sog. Quellweiche. Zu diesem Zwecke läßt man das Getreide längere Zeit in Quellbottichen mit Wasser stehen. Das hierzu benutzte Wasser soll den Anforderungen entsprechen, die man an ein gutes Trinkwasser stellt. Nach A. Brown (*Z. f. Spirit.* 1908, 130) ist es für die Wasseraufnahme gleichgültig, ob das Wasser hart oder weich ist. Die Wasseraufnahme ist nach seiner Ansicht annähernd dieselbe, unabhängig würden nur

Stoffe der Spelze. Die Zeit, innerhalb derer die Quellreife erlangt wird, ist abhängig von der Art des Getreidekorns, von der Beschaffenheit und Temperatur des Wassers und von der Weichmethode. Sie nimmt 36–72 Stunden in Anspruch. Das Malzgetreide muß im Quellbottich gründlich gewaschen werden. Die Quellbottiche sind teils gemauert, teils aus Eisenblech hergestellt. In beiden Fällen müssen sie mit Wasserzuführung und mit zwei Wasserabläufen versehen sein. Die Wasserzuführung ist zweckmäßig unten im Quellbottich angebracht, ein Wasserablauf ebenfalls unten und ein zweiter oben. Letzterer dient für die Reinigung des Malzes. Das Malzgetreide wird zweckmäßig 10–12 Stunden nach dem Ein-

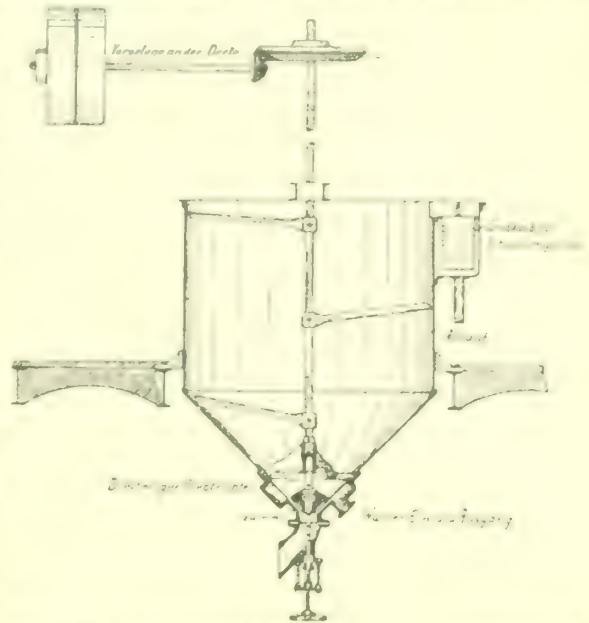


Abb. 215. Quellbottich mit mechanischer Waschvorrichtung.

stellen gewaschen. Diese Prozedur direkt beim Einstoßen vorzunehmen, ist zwecklos, da der Schmutz erst vom Getreide abweichen muß. Das Waschen kann in der Weise vorgenommen werden, daß man von unten Wasser zufließen läßt und so lange mit einer Krücke oder Schaufel umrührt, bis das Wasser oben klar abläuft. Am oberen Ablauf wird zweckmäßig ein Siebkorb angebracht, in dem die Schwimmgerte aufgefangen wird. Vielfach sind im Quellbottich mechanische Rührwerke angeordnet, wie Abb. 215 zeigt.

Das Rührwerk darf jedoch nicht zu rasch gehen und muß sanftmütig sein, damit keine Verletzung der Körner eintritt, die zur Infektion des Malzes führen würde. Man verwendet daher zweckmäßiger zum Bewegen beim Waschen des Malzgetreides Luft, welche durch den Wasserstrom angesaugt wird. Abb. 216 zeigt einen Quellstock mit Lüftungsvorrichtung nach Patent JÄNICKE-Filterfeld.

Abb. 217 zeigt einen ebensolchen nach dem Patent LANGE, Cüstrin.

Beim System JÄNICKE tritt das Wasser in einen Trichter ein und reißt durch die Sieblöcher desselben die Luft mit. Das Wasser-Luftgemisch tritt durch den unteren durchlöcherten Teil des Zuführungsrohres in das Malzgetreide und bringt es in Bewegung. Beim System LANGE tritt das Wasser durch eine Leertüte ein, deren Auslass unten gegen eine in der Mitte des Quellbottichs angebrachte

breite senkrechte Röhre gerichtet ist. In die Wasserröhre mündet ein Luftrohr. Das aus der Röhre austretende, mit Luft gemischte Wasser treibt das Getreide in der breiten Röhre in die Höhe und bringt so eine beständige Bewegung im Quellbottich hervor.

Die Größe des Quellbottichs soll pro 100 kg Getreide 300 l betragen. Zweckmäßig beläßt man das Getreide nicht während der ganzen Quelldauer unter Wasser, sondern verwendet die sog. Luft-Wasser-Weiche. Bei dieser läßt man das Getreide abwechselnd mit und ohne Wasser stehen. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Wachstum erzielt und ein Überweichen der Körner nahezu ausgeschlossen.

Wenn das Korn quellreif ist, wird es aus dem Quellbottich herausgenommen. Für diesen Zeitpunkt hat der Praktiker verschiedene Merkmale. Nach MAERCKER-DELBRÜCK soll das quellreife Korn

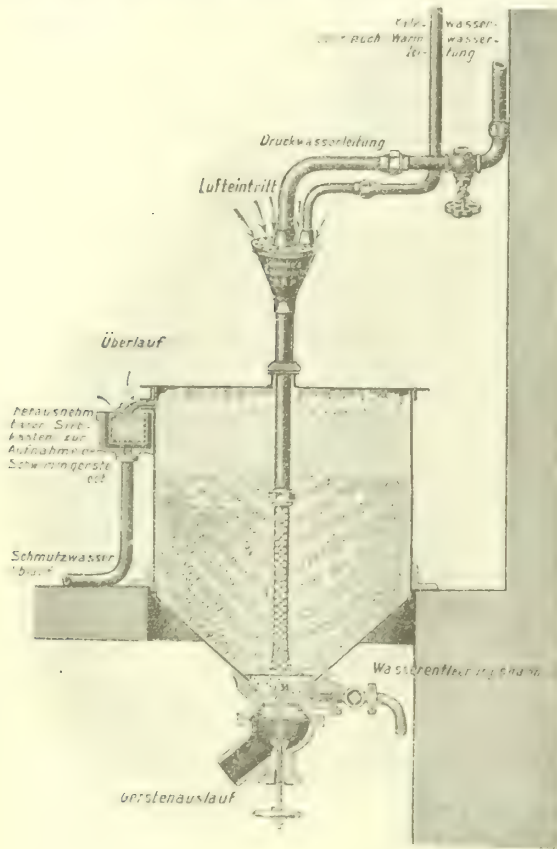


Abb. 216.

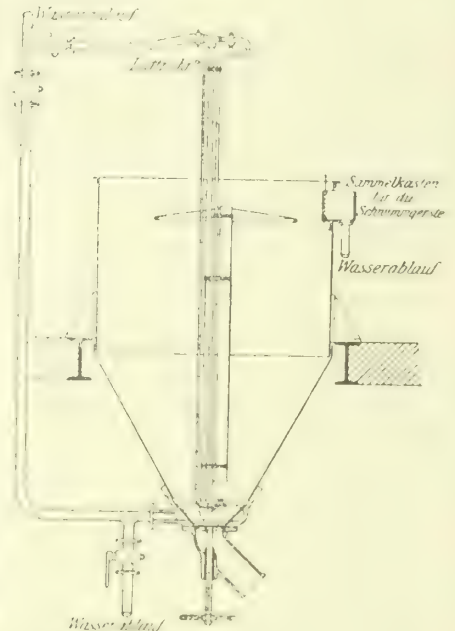


Abb. 217. Quellstock mit Lüftungsvorrichtung (LANGE, Cüstrin).

1. beim Drücken zwischen zwei Fingern nicht mehr stechen, sondern sich zusammenendrücken lassen;
2. beim Zerdrücken zwischen den Fingern oder beim Biegen über den Fingernagel die Hülse leicht ablösen;
3. beim Zerschneiden mit einem stumpfen Messer sich breit drücken;
4. das zerschnittene Korn soll einen kreideartigen Strich geben.

Quellreife Gerste enthält 40–45 % Wasser. Neben der Aufnahme des Wassers gehen bereits bei der Quellweiche enzymatische Vorgänge vor sich. Die Quelldauer ist bei den verschiedenen Getreidearten verschieden. Roggen, Weizen und Hafer nehmen das Wasser leichter auf als die Gerste, so daß man bei diesen gewöhnlich mit 12–24 Stunden Weichzeit weniger auskommt. Will man diese Getreidearten mit Gerste gemischt verarbeiten, so ist es zweckmäßig, sie entweder getrennt einzuquellen oder die Gerste einen Tag zu quellen und dann erst den

Roggen, Weizen oder Hafer zuzuschütten. Bei Verwendung schlecht keimfähiger oder feuchter Gerste ist es zweckmäßig, dem ersten Keimwasser zur Abtötung der an der Gerste haftenden Bakterien und Pilzkeime Kalkwasser zuzusetzen. Nach HATMA verwendet man auf 100 l Wasser 200 g Atzkalk und läßt die Lösung 6–8 Stunden auf die Gerste einwirken. CRENY empfiehlt einen Zusatz von Chloralkalilösung. Versuche mit Formalin haben nach GÜNTHER (*B. D. Pharm. Ges.* 5, 32 [1895]) keine günstigen Resultate ergeben. Bei 24stündiger Einwirkung einer 0,2%igen Lösung wurde die Keimfähigkeit des Getreides bereits geschwächt und durch eine 1,4%ige Lösung bedeutend geschädigt. Nach KINSEL (*Landw. Vers. Stat.* 1898, 48) wirkt eine 0,1%ige Lösung bei kurzer Einwirkungsdauer nicht schädlich.

Ist die Quellreife erreicht, so kommt das Malz auf die Tenne, in Trommeln, Kasten oder Horden, je nach Art der Mälzerei, die betrieben wird. In der Kartoffelbrennerei, die gewöhnlich nur vom September bis Mai im Betriebe ist, verwendet man meist Tennenmälzerei. In gewerblichen Getreidebrennereien und Preßhefabriken, die Sommer und Winter arbeiten, hat man meist Kasten- oder Trommelmälzereien.

Während des Keimungsprozesses treten umfangreiche Veränderungen im Korn ein. Mit abbaubenden Prozessen gehen aufbauende Hand in Hand. Die Stärke wird durch Enzymwirkung abgebaut. Die Abbauprodukte dienen teilweise zum Aufbau der Zellausstatt des Keimlings, teils werden sie veratmet und dienen zur Erzeugung der für den Aufbauprozeß nötigen Energie. Durch die Atmung treten Verluste an Stärkesubstanz ein, die nach LINTNER ein Fünftel des Stärkegehaltes betragen können. Nach seinen Untersuchungen zeigte eine Gerste mit 60,2% Stärke nach 3tägiger Keimung 56,7%, nach 6 Tagen 53,9% und nach 9 Tagen 47,4%. Nach LÜDDE (*Z. f. Spirit.* 1908, 401) hatte eine Gerste nach 8tägiger Fäulung 8,41% der Stärke veratmet. Roggen dagegen nur 5,36%, nach 18tägiger Fäulung betrug der Verlust bei Roggen 32,21%, bei Gerste 31,23%. Bei warmer Fäulung des Malzes entstand in der Tennenmälzerei ein Verlust von 48,15% der Stärkesubstanz und in der Kastenmälzerei ein solcher von 47,09%.

#### Tennenmälzerei.

Schaufelmalz. Bei der Tennenmälzerei ist vor allem wichtig, daß die Größe der Tenne der zu verarbeitenden Getreidemenge angepaßt ist. Man benötigt für 100 kg Malzgetreide ca. 6 qm Tennenfläche, wobei der Raum für Wege und Wasserkanäle schon inbegriffen ist. Die Größe der Tenne richtet sich auch nach der Zahl der Tage, während welcher das Malz auf der Tenne geführt werden soll. Im allgemeinen verwendet man in der Kartoffelbrennerei Langmalz, u. zw. Grünmalz, während in der Kornbrennerei meist Kurz-, resp. Darmmalz Verwendung findet. Das Langmalz wird zweckmäßig ca. 15–18 Tage auf der Tenne geführt, so daß die Größe der Tennenfläche für die 15–18fache tägliche Menge berechnet werden muß. Nach FORH verwendet man zur Erzeugung von 100 l Alkohol 15 kg Gerste als Malz. Legt man diese Menge der Berechnung zu grunde, so müßte man bei einer täglichen Erzeugung von 100 l stets das Malz für 15 Tage = 225 kg und für 18 Tage 270 kg Getreide auf der Tenne haben. Dementsprechend müßte die Malztenne eine Größe von 13,5–16,2 qm besitzen. Um allen Fällen, spez. bei wärmerer Jahreszeit zu genügen, rechnet man für 100 l Alkoholerzeugung 20 qm. Würde man statt des Langmalzes Kurzmalz verwenden, so müßte man normalerweise mit einer wesentlich kleineren Tenne auskommen. Da aber Kurzmalz bedeutend weniger Diastase enthält als Langmalz, so müßte, um denselben Verzeihungseffekt zu erzielen, bedeutend mehr Malz veratmet werden, so daß durch Verwendung von Kurzmalz nur wenig an Tennenraum gespart werden kann. Beim Bau

einer Tennenmälzerei soll Sorge getragen werden, daß die Tennentemperatur nicht zu großen Schwankungen unterworfen ist. Man würde daher am zweckmäßigsten die Tenne vollkommen versenkt in der Erde anlegen. Dies ist jedoch meist nicht möglich, da dann die Beseitigung des Schmutz- und Reinigungswassers häufig auf Schwierigkeiten stößt. Auch die Lüfterneuerung muß dann auf mechanischem Wege geregelt werden. Man legt die Tenne daher nach MAERCKER-DELBRÜCK ca.  $1\frac{1}{2}$  m tief in der Erde an und sorgt durch zweckmäßige Anbringung von Fenstern für eine leicht durchführbare Lüftung. Die Tenne wird am besten direkt unter der Brennerei angelegt, doch dürfen durch sie weder Rohre der Schlempeleitung gehen, noch darf der Schlempeentwässer in der Tenne stehen, da es sonst im Frühjahr und Herbst nicht möglich ist, die für das Wachstum des Malzes günstigsten Temperaturen einzuhalten. Um im Winter bei starker Kälte die für das Wachstum des Malzes unbedingt nötige Temperatur erzielen zu können, versieht man die Tenne zweckmäßig mit einem Ofen oder Rippenheizkörper. Ferner muß der Fußboden mit einem Gefälle von der Mitte nach den Seiten hin versehen sein, so daß beim Reinigen das Schmutzwasser in die nahe den Wänden angebrachten Kanäle ablaufen kann.

Der Tennenbelag soll möglichst glatt sein, so daß eine gründliche Reinigung gut möglich ist. Als Material hierfür dienen Sandstein, Sohlenhofer Platten, Zement und Ziegelsteine, mit Zement verputzt oder verfugt. Die Fenster der Tenne werden zweckmäßig mit Läden oder die Scheiben mit einem Licht durchlassenden blauen Anstrich versehen, um das direkte Licht abzuhalten. Blaufärben der Fenster ist nach BODE (*Z.f. Spirit.* 1906, 10) insofern günstig, als die durchgelassenen blauen und ultravioletten Strahlen die Wachstumsvorgänge im günstigen Sinne beeinflussen, während die Strahlen der roten Hälfte ungünstig wirken. Nach EFFRONT wird durch das Licht die verzuckernde Kraft der Diastase beeinträchtigt, während die verflüssigende nicht ungünstig beeinflusst wird. Durch die Einwirkung direkten Lichtes wird auch das Hervortreten der grünen Keime begünstigt, deren Auftreten einen Zurückgang der diastatischen Kraft bedeutet. Die Temperatur auf der Tenne soll ca.  $10-15^{\circ}$  betragen. Man weicht gewöhnlich die für 3 Tage nötige Menge im Quellbottich ein und bringt sie, wenn sie die Quellreife erreicht hat, auf die Tenne. Früher verwendete man Kurzmalz, d. h. Malz, das 6–9 Tage auf der Tenne geführt wurde. Durch HAYDUCKS Versuche wurde jedoch festgestellt, daß durch längeres Wachstum eine weit größere Diastasemenge entsteht. Nach seinen Untersuchungen vermehrte sich die diastatische Kraft eines Malzes aus schwerer Gerste bei längerer Mälzungsdauer von 100 auf 128,5, die eines Malzes aus leichter Gerste von 100 auf 160,5. EFFRONT (*M. Sc.*, Jan. 1906) stellte ebenfalls die Entwicklung der diastatischen Kraft während der Keimung fest.

Keimdauer in Tagen	Verzuckernde Kraft	Verflüssigende Kraft	Länge des aus dem Korn herausgetretenen Blattkeimes
6	106	666	$\frac{1}{4}$ Kornlänge
8	116	1000	$\frac{1}{4}$ "
10	167	1140	$\frac{1}{4}$ "
11	170	1600	$\frac{3}{5}$ "
12	140	1760	$\frac{3}{5}$ "
14	138	1800	$\frac{1}{2}$ "
16	180	1900	$\frac{1}{2}$ "
18	210	2000	$\frac{1}{2}$ "
20	220	2280	$\frac{1}{2}$ "
22	225	2760	$\frac{1}{2}$ "
23	250	3200	doppelte "
24	240	3200	" "
25	230	3600	dreifache "
27	210	4000	" "
29	215	4000	" "
30	218	4000	" "

Durch HAYDUCKS grundlegende Versuche veranlaßt, wurde in den deutschen landwirtschaftlichen Brennereien die Verarbeitung von Langmalz eingeführt. Man läßt das Malz jetzt mindestens 15–18 Tage auf der Tenne wachsen. Wenn das Getreide vom Quellsbottich auf die Tenne kommt, so richtet sich die Höhe des Malzbeetes danach, wie weit der Keimungsprozeß bereits vorgeschritten ist. Hat das Getreide noch nicht zu spitzen begonnen, d. h. ist der Wurzelkeim noch nicht aus der Spelze herausgetreten, so legt man das Beet ca. 50 cm hoch an. Hat das Getreide bereits zu spitzen begonnen, so darf es nicht über 25–30 cm hoch liegen. Die nächste Sorge ist, darüber zu wachen, daß die durch den Wachstumsprozeß und die verstärkte Atmung erzeugte Wärme die Temperatur im Haufen nicht zu sehr erhöht. Erhitzt sich der Haufen zu stark, so werden die zarten Wurzelkeime geschädigt, und es ist nachher mit der besten Arbeit kein einwandfreies Malz mehr zu erzielen. Auch für den Dünungsgehalt ist die Einhaltung einer niedrigen Wachstumstemperatur von Bedeutung, da bei niedriger Temperatur mehr Diastase gebildet wird als bei höherer. Man wendet daher das Malz so oft, daß die Temperatur von  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  nicht überschritten wird. Je nach der Tennentemperatur ist dies verschieden oft nötig. Meist kommt man mit zweimaligem Wenden am Tage aus. Das Wenden hat außerdem noch den Zweck, das durch den Atmungsprozeß entstandene Kohlendioxyd, welches infolge seines höheren spez. Gew. am Boden verbleibt, zu entfernen und den keimenden Körnern frische Luft zuzuführen. Nach F. SCHÜTT (*Z. f. Spirit.* 1890, 203) erzeugen 100 kg Malz in 9 Tagen 10,91 kg Kohlendioxyd. Vor dem Wenden werden die Malzhäufen stets mit Wasser besprengt, das ist notwendig, weil auf der Tenne ständig eine lebhaftere Wasserverdunstung vor sich geht, in deren Folge sonst das Malz bald eintrocknen würde. Bei dem Wenden wird endlich auch die Haufenhöhe geregelt, welche mit dem Fortschreiten des Wachstums und infolge der durch die gesteigerte Atmung immer stärker werdenden Wärmeentwicklung allmählich niedriger gehalten werden muß. Bei dem Wachstumsprozeß tritt zunächst der Wurzelkeim unter der Spelze hervor, dann der Blattkeim, der als Anlage bereits im Korne vorhanden ist. Will man Kurzmalz verwenden, wie es gewöhnlich in Kornbrennereien der Fall ist, so läßt man das Korn so lange auf der Tenne wallen, bis bei den meisten Körnern der Blattkeim unter der Spelze die volle Kornlänge erreicht hat. Bei der Bereitung von Langmalz tritt mit der Zeit auch der Blattkeim unter der Spelze hervor. Hierbei muß man das Malz so kühl führen, daß in 15–18 Tagen der aus der Spelze herausragende Blattkeim die doppelte Kornlänge erreicht.

Filzmalz. Bei der Herstellung von Filzmalz läßt man die einzelnen Körner aufeinander verwachsen, so daß ein filzartiges Gebilde entsteht. Man erspart bei dieser Art der Malzbereitung das tägliche Wenden auf der Tenne, hat aber bedeutend größere Tennenflächen nötig, da das Malz, wenn nicht starke Schimmelbildung auftreten soll, in möglichst dünner Schicht geführt werden muß. Man läßt die Haufen ca. 4 cm hoch liegen. Nach 8–10 Tagen wird die Filzmasse in Karrees zerschnitten, welche gewendet werden. So bleiben sie dann nochmals 8–10 Tage liegen. Der Gehalt des Filzmalzes an diastatischer Kraft ist teilweise recht gut, häufig tritt jedoch bei der Bereitung desselben Schimmelbildung auf, namentlich, wenn die Qualität des Malzgetreides keine gute ist. Vor der Verwendung muß das Filzmalz erst mittels eines Reißwolfs auseinander gerissen werden.

Wurzelkranke Malz. Nach MOULAND und VETTER (*W. Brauerei* 1909, 629) kann durch Anwendung eines Warmwasserbades von 50–60° ein Malz erhalten werden, das seine Fähigkeit, Wurzeln zu bilden, verloren hat, während die Enzym-

wirkung im Innern trotzdem in Tätigkeit tritt. Bei Herstellung eines solchen Malzes soll der Schwund sehr gering sein. Für Brennereien ist es nicht geeignet, da es zu wenig Diastase bildet.

### Kastenmälzerei.

Außer der Tennenmälzerei benutzt man in den Hefefabriken und Brennereien auch Kastenmälzereien. Vgl. darüber Bier- und Preßhefe.

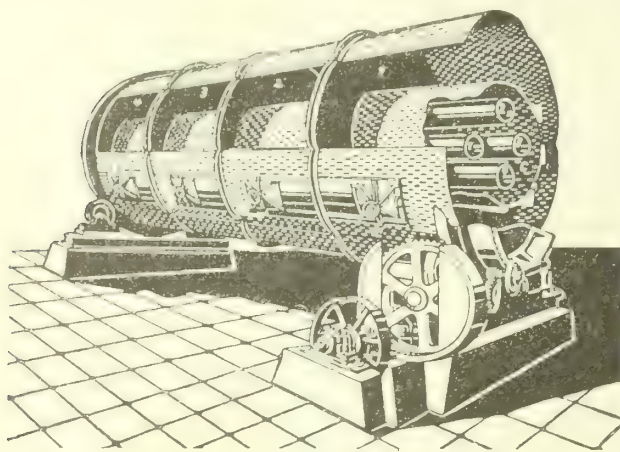


Abb. 218.

**Trommelmälzerei.** Die Trommelmälzerei, die besonders in Brauereien und Malzfabriken Anwendung findet, hat für die Brennerei und Hefefabrikation erst durch die Herstellung der Mehrhaufentrommel Bedeutung erlangt. Abb. 218 und 219 stellen eine Mehrhaufentrommel der GEBR. TOPF, Erfurt, dar.

Sie ist eine Vereinigung mehrerer Trommeln zu einer einzigen und besteht aus einem inneren und einem äußeren gelochten Zylinder, deren Zwischenraum durch Wände in mehrere Abteilungen zerlegt ist. Die Lochung ist vorhanden, damit

die durch die Atmung des Kornes sich bildende Kohlensäure entweichen kann. Für jede Trommelabteilung befinden sich im inneren Zylinder Zuleitungsrohre für Wasser und Luft. Hierdurch ist die Möglichkeit geboten, jede Abteilung gesondert anzufeuchten und zu lüften. Die Luft wird mittels eines Ventilators zugeführt. Sie wird angefeuchtet und gekühlt durch das ihr aus Düsen entgegenströmende Wasser. Die Arbeitsweise geht in derselben Weise vor sich wie auf der Tenne, nur gibt man die Haufen statt auf die Tenne in die Kammern, wo sie bis zum Verbrauch bleiben. An die Stelle des Wendens des Malzes auf der Tenne tritt hier die Bewegung der Gerste durch Rotation der Trommel. Man führt sie aus, wenn die Temperatur-

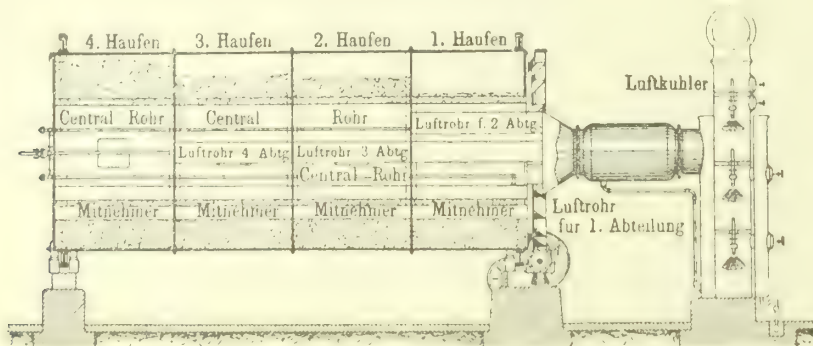


Abb. 219.

erhöhung der Haufen eine Abkühlung notwendig macht. Sie wird alle 6–12 Stunden bewirkt, u. zw. etwa 40 Minuten lang. Die Trommel kann sowohl zur Herstellung von Kurzmalt als auch von Langmalt Verwendung finden und liefert Sommer wie Winter ein gutes Malt.

**Hordenmälzerei.** Sie dient als Ersatz für die Tennenmälzerei in Betrieben, welche für die letztere nicht genügend Platz haben. Sie besteht nach MAERCKER-DILBRÜCK aus einem eisernen Gerüst mit an den Wänden angebrachten Schienen, zwischen welche Kästen mit einem Boden aus gelochtem Eisenblech hineingeschoben werden. Solche Horden befinden sich mehrere übereinander. Das Wenden des Malzes wird meist mit den Händen vorgenommen. Nach CHRISTLEK (*Z. f. Spirit.* 1905, 283) kann man auf Horden auch gutes Filzmalt herstellen.

Malz aus Hafer, Roggen, Weizen. Der Wert von Gerste, Roggen und Weizen in bezug auf die Fähigkeit der Diastasebildung ist annähernd derselbe, während der des Hafers etwas geringer ist. Nach HAYMOND beträgt er (bezogen Gerstenmalz als 100 angenommen) bei Gerstenmalz 46,6–100, Roggenmalz 50,4–111,1; Weizenmalz 55,2–113,5.

Hafermalz enthält Stoffe, die auf die Gärung anregend einwirken. Man verwendet letzteres besonders gern beim Auftreten von Schaumgärung, auf deren Bekämpfung es infolge seines Gehaltes an flüsigem Fett einen günstigen Einfluß hat. Gewöhnlich benutzt man es mit Gerste gemischt, etwa  $\frac{2}{3}$  Gerste und  $\frac{1}{3}$  Hafer. Vielfach verwendet man es auch in Form von Gemengen zur Malzbereitung. Roggen und Weizen eignen sich trotz ihres starken Diastasebildungsvermögens weniger zur Herstellung von Brennmalz, da sie infolge ihrer Spelzlosigkeit sehr dicht auf der Tenne liegen, sich daher sehr leicht erhitzen und infolgedessen sehr zur Schimmelbildung neigen. Bei Weizen verbietet auch meist schon der höhere Preis die Verwendung hierzu. Beide lassen sich jedoch in Mischung mit Hafer sehr gut verarbeiten.

Maismalz. In vielen Brennereien des Auslandes, besonders in Maisbrennereien, verwendet man als Diastaselieferanten den Mais selbst, indem man ihn vermälzt. Über die Herstellung des Maismalzes berichtet STROHLER in der *Donaumälzkellerei* (1907, 738). Er verwendete zu seinen Versuchen gelben La Plata-Mais mit einer Keimfähigkeit von 90%. Die Weichdauer betrug 48 Stunden. Die Temperatur des Malzkellers 20°. Die Temperatur im Haufen stieg bis auf 36°, so daß es nötig war, das Malz 4mal am Tage zu wenden. Angefeuchtet wurde täglich mit 12 l Wasser pro 100 kg Mais. Der Wassergehalt des quellreifen Kornes betrug 43–48%. Das Malz erreichte bereits nach 5 Tagen sein Maximum an diastatischer Kraft. Dasselbe betrug nach LINTNER 85. Das Maximum an verflüssigender Kraft wurde nach 8 Tagen erreicht. Die günstigste Verwendung des Maismalzes erfolgt nach 8–9 tägiger Keimung. Nach STROHLER betrug die verzuckernde Kraft des Maismalzes 32–44% derjenigen eines guten Gerstenmalzes, während die verflüssigende Kraft 88% eines solchen betrug. Nach GLÄSER und MOROWSKI soll Maismalz sogar nur 28% der verzuckernden Kraft eines guten Gerstenmalzes besitzen. Nach SCHMIDT'S Erfahrung eignet sich der Pferdezahnmals weniger zur Malzbereitung als der Donaumais und der La Plata-Mais. Für deutsche Verhältnisse ist jedenfalls die Verarbeitung des Maises zu Malz nicht zu empfehlen.

Hirsemalz. Es wird nach J. PIOTROWSKI und PIROZEK-PROSYNSKI (*Z. f. Spirit.* 1911, 918) speziell in Rußland und Sibirien verwendet. Der Quellvorgang ist sehr lang am verlaufen. Die Quelldauer beträgt mindestens 72 Stunden. Das Weichwasser soll eine Temperatur von 15–18° besitzen. Bei höherer Temperatur tritt leicht Schimmelbildung ein. Man verwendet die Luft-Wasserweiche. Die Hirse bleibt je 9 Stunden mit Wasser und 3 Stunden ohne Wasser stehen. Die Temperatur im Haufen darf 22,5° nicht übersteigen. Die Haufenhöhe erniedrigt sich stufenweise von 36 auf 9 cm. Das Umschaukeln muß alle 3–8 Stunden vorgenommen werden. Zum Bespritzen verwendet man pro 100 kg Korn 10 l Wasser. In den ersten 3 Tagen ist ein Befeuchten nicht nötig. Nach 10–12 Tagen kann das Besprengen unterbleiben. Die Mälzungsdauer beträgt 14–16 Tage. Der Blankkeim ist dann zu zerlonge. Die diastatische Kraft ist niedriger als die des Roggen- und Gerstenmalzes, doch höher als die des Hafermalzes. Das Hirsemalz soll einen sehr guten Einfluß auf die Vergärung ausüben und ein wertvolles Vorbeugungsmittel gegen Schaumgärung sein.

## Darren des Malzes.

Da die Haltbarkeit des Grünmalzes beschränkt ist, sucht man es durch Trocknen zu konservieren. Man kann dies erreichen durch Trocknen an der Luft, wodurch man das sog. Luftmalz erhält. Hierbei kann jedoch der Wassergehalt nicht so weit herabgesetzt werden, daß eine dauernde Haltbarkeit gewährleistet wird. Um dies zu erreichen, muß das Malz abgedarrt werden (Darrmalz, Brennmalz). Dies bedeutet aber stets einen Verlust an diastatischer Kraft, welcher umso geringer wird, je niedriger die Darrtemperatur ist. Nach KJELDHAHL beträgt der Verlust bei Annahme der diastatischen Kraft mit 100

bei 50° 12,8%; bei 60° 21,7%; bei 70° 47,1%.

Aus 175 T. Grünmalz erhält man ca. 100 T. Darrmalz. Aus 100 T. Gerste ca. 150 T. Grünmalz, so daß also zur Herstellung von 100 T. Darrmalz ca. 116 T. Gerste notwendig sind.

Die Darrtemperatur soll tunlichst 50° nicht überschreiten. Zum Darren verwendet man nur Kurzmalz, u. zw. für Brennzwecke möglichst solches, bei dem der Blattkeim die Kornlänge erreicht hat, also nahe daran ist, unter der Spitze hervorzubrechen. Nach dem Darren wird das Malz von den Keimen befreit und gereinigt (Näheres s. u. Biermalzfabrikation). Ein gutes Brennmalz soll möglichst viel Blattkeime von voller Kornlänge besitzen. Es soll gut gelöst sein, also keine oder nur wenige glasige oder halbglasige Körner aufweisen. Es muß bei niedriger Temperatur abgedarrt sein. Ein Kriterium hierfür bildet die noch vorhandene Wachstumsfähigkeit des Brennmalzes, die umso größer ist, je niedriger die Darrtemperatur war. Die Blattkeimlänge kann als Kriterium für den Diastasegehalt des Malzes dienen. ELLRODT (Brennereizeitung 1909, 5049) untersuchte die diastatische Kraft eines Darrmalzes, das 8% der Blattkeime mit  $\frac{1}{11}$ , 8% mit  $\frac{3}{4}$ , 20% mit  $\frac{2}{3}$ , und 64% mit  $\frac{1}{2}$  Kornlänge besaß. Die diastatische Kraft nach LINTNER betrug 61,6.

Die diastatische Kraft der Körner mit $\frac{1}{2}$ Kornlänge betrug	50
" " " " " " $\frac{2}{3}$ " "	66
" " " " " " $\frac{3}{4}$ " "	72,8
" " " " " " $\frac{1}{1}$ " "	100

Bei der Berechnung der diastatischen Kraft des Malzes aus diesen Zahlen ergibt sie sich zu 59,1, während sie durch die Untersuchung zu 61,6 gefunden wurde.

## Zerkleinerung des Malzes.

Da die Diastase des Malzes, wenn sie die Stärke verzuckern soll, möglichst innig mit ihr in Berührung kommen muß, ist es zweckmäßig, das Malz zu zerkleinern. Dies erfolgt bei Verarbeitung von Darrmalz mittels Mühlen, bei Verwendung von Grünmalz mittels Malzquetschen oder Naßmühlen. Um eine möglichst feine Zerkleinerung zu erreichen, verwendet man gewöhnlich Malzquetschen mit verschieden großen Walzen oder bei gleich großen Walzen mit verschieden großer Geschwindigkeit.

Zur Zeit der Maischraumsteuer war in landwirtschaftlichen Brennereien die Benutzung solcher Naßmühlen nicht möglich, weil infolge des zur Zerkleinerung erforderlichen Wassers der Maischraum nicht hinreichend ausgenutzt werden konnte. Nach Aufhebung der Maischraumsteuer ist ihre Verwendung sehr zweckmäßig geworden.

Die KLETZsche Malzquetsche (Abb. 220) besteht aus dem gusseisernen Gestell *A*, der Treibwalze *D*, der Druckwalze *J*, dem Zuführungskasten *B*, der Zuführung- und Verteilungswalze *C*, den zu beiden Seiten der Zuführungswalze angeordneten Streichern *K*, der Vorrichtung *K* für die Druckwalze, den beiden Abstreichern *L*, dem hölzernen Einschütttrichter *O* und der Aufangrinne *P*. Das in den Einschütttrichter gesiebte Malz wird seltener zerrieben, zerhackt und gleichmäßig zwischen die beiden Querswalzen *D* und *J* verteilt. Die Druckwalze kann durch die Stellvorrichtung an die Treibwalze angepaßt werden. Die Treibwalze hat einen größeren Umfang als die Druckwalze und dadurch eine andere Umdrehungszahl. Hierdurch wird erzielt, daß das Malz nicht nur gequetscht, sondern auch zerrieben wird. Durch die beiden Abstreichmesser gelangt es auf die Rinne *P* und von da in den untergesetzten Kasten.

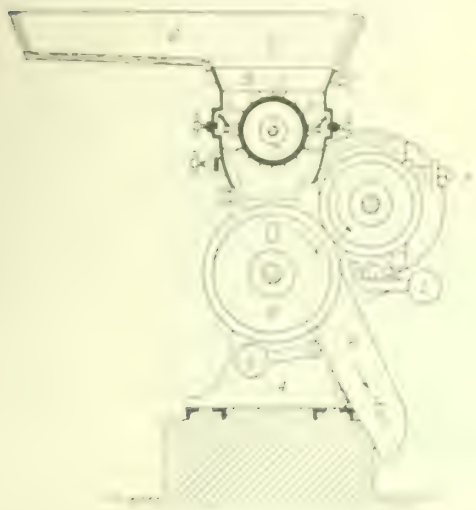


Abb. 220. Malzquetsche. KLETZSCH, Coswig  
*A* Gestell; *B* Zuführungskasten; *C* Zuführungs- und Verteilungswalze; *D* Treibwalze; *J* Druckwalze; *K* Streicher; *K* Stellvorrichtung; *L* Abstreicher; *O* Einschütttrichter; *P* Aufangrinne.

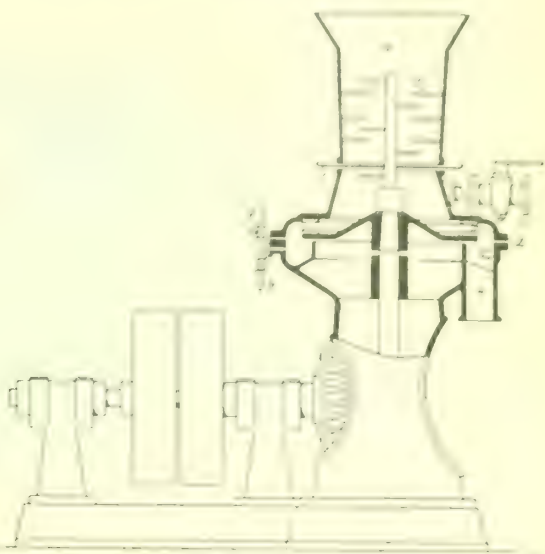


Abb. 221.

Die Arbeitsweise der Naßmühle von BOHM in Fredersdorf (Abb. 221) ist folgende:

Das Rohmaterial fällt direkt oder nach Zwischenschaltung eines geeigneten Holzrumpfes mit Absperrschieber in den Einschütttrichter *a*. Die in ihm angeordnete Speise- und Zerreibvorrichtung *b* befördert bei beliebigem Wasserzufluß das Material zwischen die Mahlschärfen *d* und *d'*, von denen *d* fest und *d'* beweglich ist. Das Mahlgut tritt bei *e* aus und bildet somit einen dicken oder dünnen Brei. *f* ist der Reguliertschieber, und bei *g* und *h* kann Wasser oder Dampf zur Reinigung der Mühle eingelassen werden. Die BOHMsche Naßmühle kann, wie die Walzenstühle, über dem Maischbottich aufgestellt werden. Sie wird jedoch zweckmäßig gleich in der Mälzerei untergebracht, da sie ein sofort maischfertiges Produkt herstellt, welches als homogener Brei leicht transportabel ist.

Ist das Malz mit Schimmel befallen, so wird es zweckmäßig vor der Zerkleinerung gewaschen. C. SOMLO empfiehlt, das Malz mit Wasser von 33° 4 Stunden, von 50° 25 Minuten oder von 70° 1 Minute zu behandeln. Als sehr geeignet hat sich (SOMLO u. ALADAR LASZLOFF, *Öst. Ch. Ztg.* 1904, Nr. 6) ein Zusatz von Formaldehyd erwiesen. Eine 2%ige Lösung des 35%igen Formalins wirkte bei 2stündiger Einwirkung und nachherigem gründlichen Auswaschen nicht schädigend, sondern günstig auf den Diastasegehalt des Malzes, während die ihm anhaftenden Bakterien abgetötet wurden. Ebenso soll gasförmiger Formaldehyd wirken.

## 2. Kartoffelbrennerei.

### a) Waschen der Kartoffeln.

Die Kartoffeln werden bis zur Verarbeitung in der Brennerei in Kellern oder Mieten gelagert. Der Prozentgehalt an anhaftendem Erdbreich, Schmutz u. s. w. schwankt zwischen 2 und 50%. Besonders groß ist er bei eingetretener Fäulnis der Kartoffeln. Würde dieser Schmutz mit in die Maische gelangen, so würde er

nicht nur die Gärung beeinträchtigen, sondern auch eine abnorm rasche Abnutzung der Apparate zur Folge haben. Deshalb müssen die Kartoffeln vor ihrer Verwendung in der Brennerei einer gründlichen Reinigung unterzogen werden, wozu man die Kartoffelwäschen und -Schwemmen benutzt. Abb. 222 zeigt eine solche Schwemme mit Zachariaskratze und Kartoffelwäsche der Firma KLETZSCH, Coswig.

Die Kartoffelschwemme ist nach der Art der in Zuckerfabriken gebräuchlichen Schwemmen eingerichtet. Sie ist meist in den Fußboden des Kartoffelkellers versenkt eingebaut. Man stellt sie gewöhnlich aus Zementbeton oder Ziegelsteinen her und verdeckt sie mit Brettern, so daß Kartoffeln darauf lagern können. Zuweilen baut man die Schwemme erhöht. Ihre Breite soll 30 cm betragen;

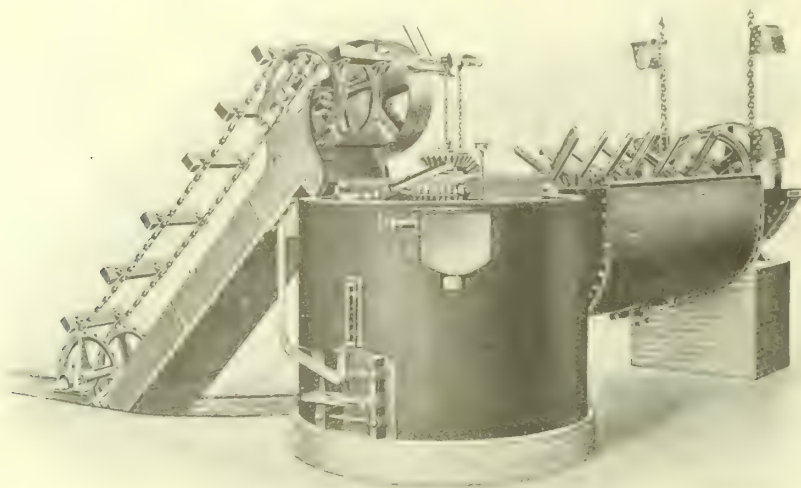


Abb. 222.

das Profil darf nicht eckig sein. Da die Kartoffeln durch das Wasser vorwärts bewegt werden sollen, so darf das Gefälle nur sehr gering sein. Am besten hat sich ein solches von 7 mm und an Kurven von 9 mm bewährt. Am Ende der Schwemme vor der Kartoffelwäsche ist die Zachariaskratze oder ein Hubrad eingebaut. Die Zachariaskratze besteht aus einem Fangkasten mit Rost, den Lagern mit der Welle, Kettenrädern, Antriebscheiben, Ausrücker und der Ewarskette mit den Kratzerhölzern. Am Ende der Schwemme ist ein Rost angebracht, durch den das Schmutzwasser zum Schlamm-sammler abläuft. Der Ablauf hinter dem Roste hat gewöhnlich ein Gefälle von 20 mm. Zum Anschwemmen benutzt man das bereits in der Wäsche verwendete Wasser, so daß der Wasserverbrauch einer Schwemme verhältnismäßig gering ist und trotzdem eine gute Vorreinigung der Kartoffeln erzielt wird.

Abb. 223, 224 und 225 zeigen die Wäsche der Firma KLETZSCH.

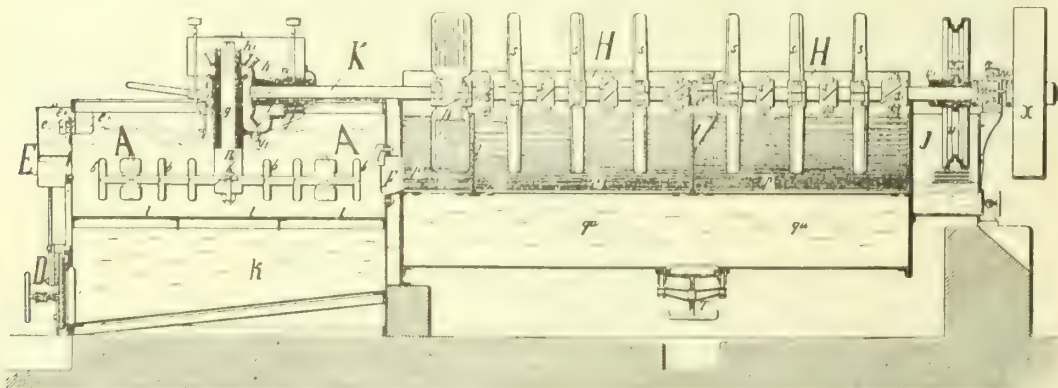


Abb. 223.

Diese besteht aus der runden Vorwäsche, dem Wannenbottich, dem Elevatortroge und dem Elevator.

Die Kartoffeln werden durch die Zachariaskratze oder eine andere Vorrichtung in den Bottich *A* befördert, dort werden sie durch das zweiarmige horizontale Rührwerk durcheinander geworfen. Durch die Rührwirkung und durch das gegenseitige Aneinanderreiben löst sich der Schmutz los. Der abgetrennte Sand und Schlamm fällt durch den Siebboden *i* in den Schlammkasten *k*. Für den Fall, daß die Kartoffeln aus ungleichmäßig starker oder sehr hüligen Stücken zertrümmert sind, so daß

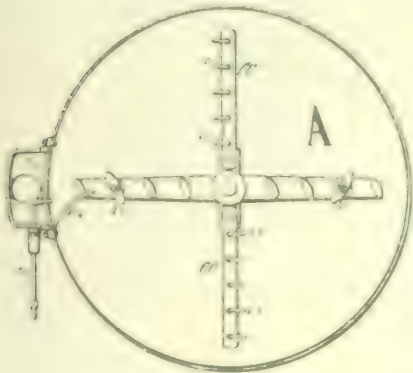


Abb. 224.

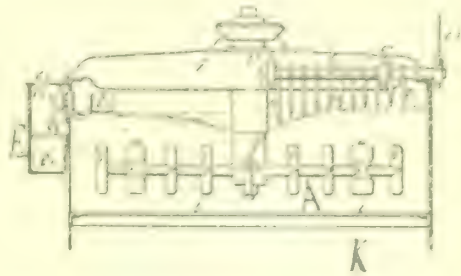


Abb. 225.

ein Teil des Strohes mit den Kartoffeln nach unten gedrückt wird, ist der untere Teil mit dem Rührwerk *B* drehende Strohrechen *CC* angeordnet. Das Stroh sammelt sich hier an den Stiften *c*<sup>5</sup>, von welchen es nach bestimmten Wachen entfernt wird. Das mit den Kartoffeln eingesammelte Stroh wird, wie es in den Mieten durch Mäusefraß entsteht, wird durch den Wasserstrudel an den Rand des Bottichs *A* gedrückt, hier vom Blech *e*<sup>6</sup> vor dem Überlaufkasten *E* angestaut und durch den Rost *e*<sup>4</sup> hindurchgeschwemmt. Die Kartoffeln werden durch die schräg stehenden Querstäbe *b* nach der Wand des Bottichs gedrückt und gelangen hier durch den Verbindungsgang *F* in das erste Abteil des Wannenbottichs *H*. Im Wannenbottich *H* kommen sie in eine kleine Abteilung, aus welcher

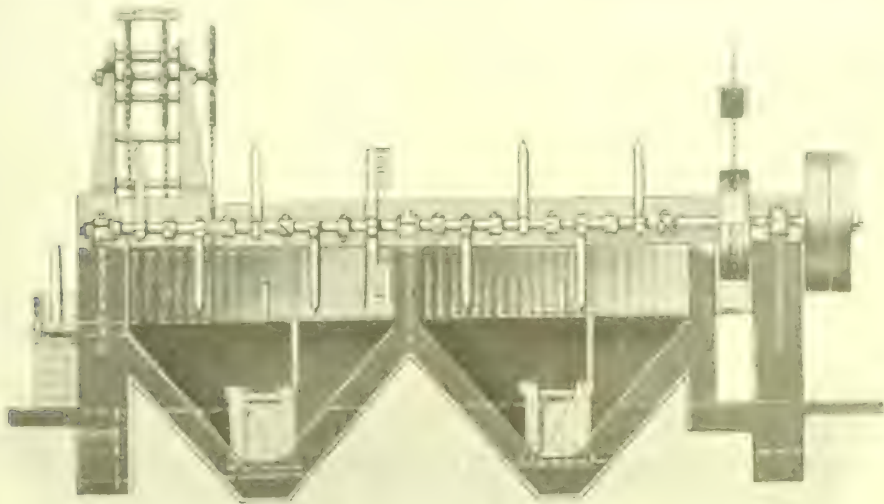


Abb. 226. Wasche der Firma WAGENIR, Cüstrin.

so durch die Überlaufschlaufen *e* über die Wand *F* nach der größten Vertiefung abfließen können. Das zweite Abteil ist vom letzten nochmals durch eine Zwischenwand getrennt. Durch die Überlaufschleife *e* gelangen sie in den Elevatortrug *I*.

In der Nachwäsche befinden sich ebenso Wannen, als in der Vorwäsche, 22. Das Wasser tritt jedoch nicht in die Nachwäsche übertritt, sondern wegläuft. Der Schmutz fällt durch den Rost *p* in den Schlammkasten *k*. Zum Ablaven des schmutzigen mit dem schmutzigen Wasser ist am Schlammkasten *k* des Bottichs *k* die Schlammwanne angebracht. Aus dem Elevatortrug werden die Kartoffeln durch den Elevator in den Heber *J* befördert.

Der Waschtrog der Firma WAGENER (Abb. 226) ist aus Zement gemauert. Die Länge beträgt 7 bis 12 m. Der Trog ist in 2 oder 3 Abteilungen geteilt. Der Boden wird durch einen herausnehmbaren Rost gebildet. Der den Kartoffeln anhaftende Schmutz gelangt durch diesen in die darunter befindlichen Schlammensammler. Der Schlamm kann sowohl während des Betriebes als auch nach dem Betriebe entfernt werden. Der Wasserstrom ist so geregelt, daß er am Elevator zu den nahezu reinen Kartoffeln zufließt und am Ende der Wäsche, wo die schmutzigen Kartoffeln in die Wäsche gelangen, austritt.

### b) Wägen und Dämpfen der Kartoffeln.

Die in der Wäsche vom Schmutz und Unrat befreiten Kartoffeln werden mittels Elevators zur Kartoffelwage oder direkt zum Henzedämpfer befördert. Die Becher des Elevators müssen mit Schlitzern oder Löchern versehen sein, damit das mit in die Becher gelangende Wasser ablaufen kann. Zur Zeit der Maischraum-

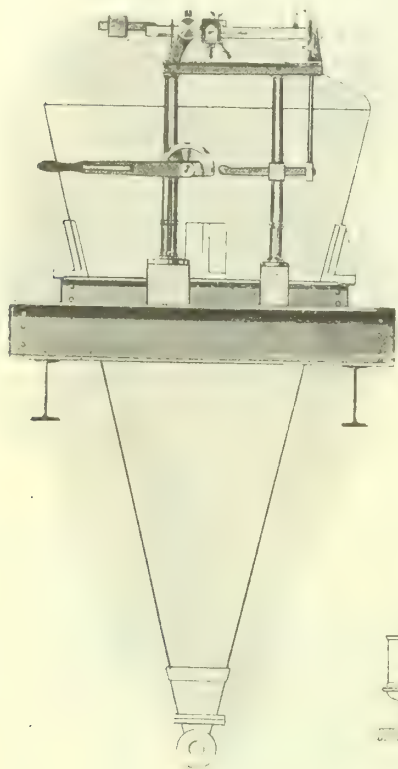


Abb. 227.

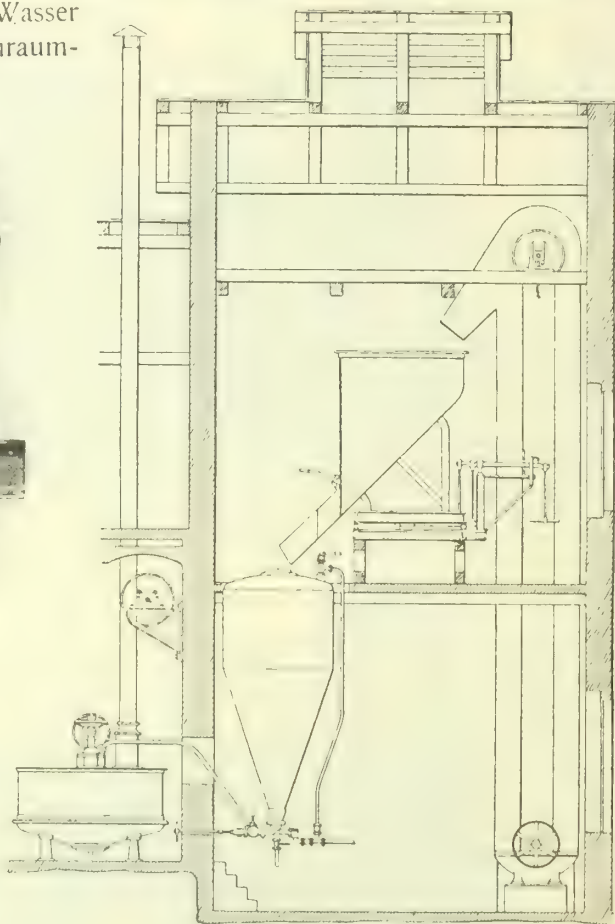


Abb. 228.

steuer gehörten die Wagen für die Feststellung der Kartoffelmenge zu den Seltenheiten in der Brennerei. Seit dem Inkrafttreten des neuen Branntweinsteuergesetzes bürgern sie sich immer mehr ein. Man verwendet die verschiedensten Konstruktionen, die meist mit einer automatischen Ausrückvorrichtung versehen sind, so daß, wenn der Henze oder der Kartoffelkasten mit einer bestimmten Menge Kartoffeln gefüllt ist, Wäsche und Elevator automatisch ausgeschaltet werden.

Abb. 227 zeigt einen Dämpfer, der in die Wage eingehängt ist. Die Genauigkeit dieser Wage ist nicht sehr groß, doch für die Praxis vollkommen ausreichend.

Abb. 228 veranschaulicht die Anordnung eines Dämpfers mit Kartoffelwage, Wäsche, Elevator und Vormaischbottich. Hier ruht nicht der Henze, sondern ein Kartoffelvorratsgefäß auf der Wage.

Für sehr genaue Kontrolle der zu verarbeitenden Kartoffelmenge dient die Wage der HENNEFEL MASCHINENFABRIK REUTER & REISER. Diese kommt unter der Marke „Chronos“ in den Handel. Abb. 229–231 zeigen eine solche

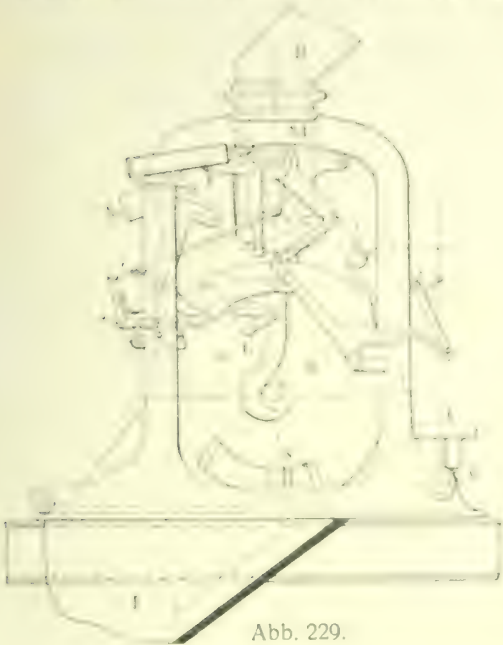


Abb. 229.

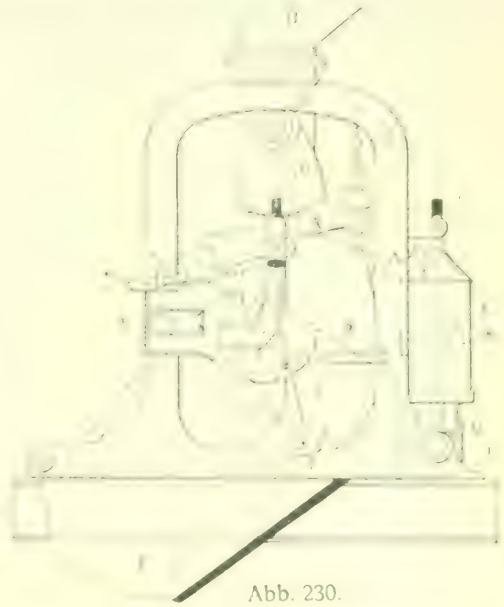


Abb. 230.

Die Wage wird von der Firma genau austariert geliefert, doch ist es zweckmäßig, sich zu überzeugen, daß sie in Ordnung ist. Hat man dies getan, so muß man die einzelnen Füllungen kontrollieren und regulieren. Dies wird folgendermaßen gehandhabt. Das Pendelband *H* wird an dem Bolzen *h* befestigt und der Griff *o* nach rechts gedreht, wodurch der Hebel *N* herunterfällt. Nun drehe man das Gefäß vornüber bis in die tiefste Stellung und lasse es alsdann sich von selbst wieder aufrichten, wodurch der Einlauf eröffnet wird und die Wage selbst in betriebsfähigen Zustand kommt.

Um nun eine einzelne Füllung zu kontrollieren, drehe man den Griff *o* wieder nach links und eröffne die Zufuhr der Kartoffeln durch Einrücken des Kartoffelelevators. Sobald dann die Einlaufklappe *G* der Wage sich schließt, muß der Kartoffelelevator sofort wieder ausgeschaltet werden, weil sonst, da das Gefäß *B* am Entleeren gehindert ist, Störungen eintreten würden.

Das Gefäß enthält jetzt eine Füllung, die aber, da der Griff *o* nach links steht, nicht entleert wird. Wird das Band *H* aus dem Bolzen *h* ausgehängt, so kann die Wage frei schwingen. Stellt man nun auf die Blechklappe *K* der Gewichtschale *C* noch so viel Gewichtstücke, bis der Zeiger *Z* einspielt, so muß diese Gewichtszulage auf der Gewichtschale mit dem letztmaligen Vorschub der unteren Zahlenreihe des Zahlwerks *X*, welche die addierten Übergewichte der einzelnen Gefäßfüllungen der Wage darstellt, übereinstimmen. Tut sie dies nicht, so muß die Differenz durch Verschieben des Gewichtes *E* auf dem Pendel *E* ausgeglichen werden. Beträgt der Zahlenvorschub der unteren Zahlenreihe des Zahlwerks weniger als die Gewichtszulage auf der Blechklappe *K* der Gewichtschale, so muß das Schiebegewicht *E* nach oben, beträgt er mehr, nach unten geschoben werden. Bei gewogenen Wagen ist die richtige Stellung des Schiebegewichtes *E*, durch den Königlichen Eichmeister geprüft und mittels Messingplomben fixiert worden.

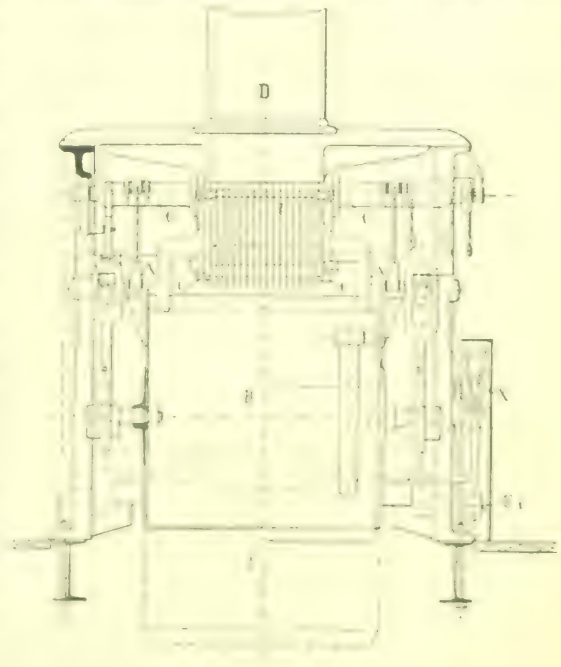


Abb. 231.

Das Gefäß entleert seinen Inhalt, wenn man den Griff *o* nach rechts dreht. Das Pendelband *H* wird wieder eingehängt, die kleinen Gewichte von der Blechklappe *K* abgenommen, der Elevator eingerückt und, will man eine weitere Füllung kontrollieren, der Griff *o* nach links gedreht. Diese neue Füllung wird in derselben Weise wie vorhin kontrolliert und diese Manipulation so lange wiederholt, bis die Gewichtszulage auf der Gewichtschale mit dem letztmaligen Vorschub der unteren Zahlenreihe des Zählwerks übereinstimmt.

Von der Kartoffelwage bzw. vom Kartoffelkasten aus gelangen die Kartoffeln in den Henze, wo das Aufschließen (Verkleistern) der Stärke durch Dampf erfolgt. Früher dämpfte man die Kartoffeln in einem Dämpfasse ohne Hochdruck; sie wurden durch Quetschwalzen zerkleinert. Hierdurch wurde nur eine sehr unvoll-

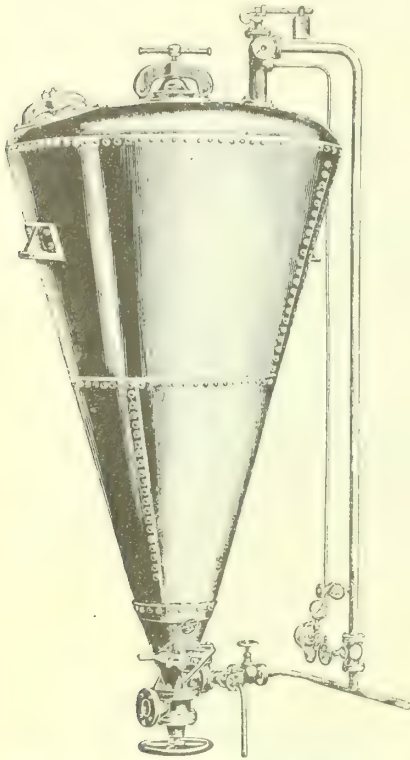


Abb. 232. Henze der Firma PAUCKSCH.

kommene Aufschließung bewirkt, und dementsprechend waren die Ausbeuten verhältnismäßig gering. Einen großen Fortschritt bedeutete für die Kartoffelbrennerei der Apparat von HOLLEFREUND 1871, bei dem zum erstenmal gespannter Dampf Verwendung fand. Eine vollkommene Umwälzung brachte die Einführung des vom Rittergutsbesitzer HENZE 1873 erfundenen Apparates, des nach ihm benannten Henzedämpfers, der auch heute noch allgemein im Gebrauch ist. Die Verkleisterungstemperatur der verschiedenen Stärkearten ist nach LINTNER verhältnismäßig niedrig, so daß eine vollkommene Verkleisterung bei niedriger Temperatur erzielt werden könnte. Es würde dies jedoch sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und eine nachfolgende Zerkleinerung der Rohstoffe nötig machen. Gespannter Wasserdampf führt die vollständige Verkleisterung viel rascher durch und bewirkt außerdem beim Ausblasen eine derart vorzügliche Zerkleinerung, wie sie durch andere Apparate kaum zu erzielen wäre. Zum Verkleistern benötigt die Stärke in erster Linie Wasser, welches sich im Zellsafte der Kartoffel in ausreichendem Maße vorfindet. Beim Dämpfen

findet zunächst eine Wasseraufnahme durch die Stärke statt. Die Körnchen quellen auf und füllen den Inhalt der Zelle vollkommen aus, wobei das zur Verkleisterung nicht benötigte Wasser durch die beim Dämpfen durchlässig gewordene Zellwand hinausgedrängt wird und als sog. Fruchtwasser austritt. Gleichzeitig findet eine Lösung der Intercellularsubstanz statt, so daß die Zellen vollkommen voneinander getrennt und nur noch durch die Schale, die hauptsächlich aus Korkzellen besteht, zusammengehalten werden. Durch die Einwirkung der hohen Temperatur beim Dämpfen werden aber auch gleichzeitig die Zellwände derartig verändert, daß es der Diastase möglich wird, durch sie hindurch einzudringen. Bei Anwendung höheren Druckes tritt nicht nur Verkleisterung, sondern auch Verflüssigung der Stärke ein. Nach DEIBRÜCK und STUMPF genügt hierzu schon eine Temperatur von 125°. Die verflüssigte Stärke hat die Eigenschaft, erst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur wieder zu gerinnen, aber bei den für die verzuckernde und verflüssigende Wirkung der Diastase günstigsten Temperatur noch flüssig zu bleiben. Hierauf ist auch wohl die bedeutend schnellere Verzuckerung der mit Hochdruck gedämpften Rohmaterialien zurückzuführen. Die Aufschließung der Stärke im Henzedämpfer ist eine nahezu vollkommene. Infolge

der Einwirkung der im Zellsafte vorhandenen Säuren und Salze findet beim Dämpfen bereits eine geringe Hydrolyse der Stärke statt. MANNICH fand z. B. in rohen Kartoffeln 1,96%, in gedämpften Kartoffeln dagegen 8,51% Zucker. Beim Dämpfen unter hohem Drucke werden aber gewisse Zuckerarten zerstört, so daß mit der Aufschließung der Stärke ein Verlust an nahrungsfähigem Material Hand in Hand geht. Auch ein Abbau der in den Kartoffeln vorhandenen Eiweißstoffe findet beim Dämpfen statt.

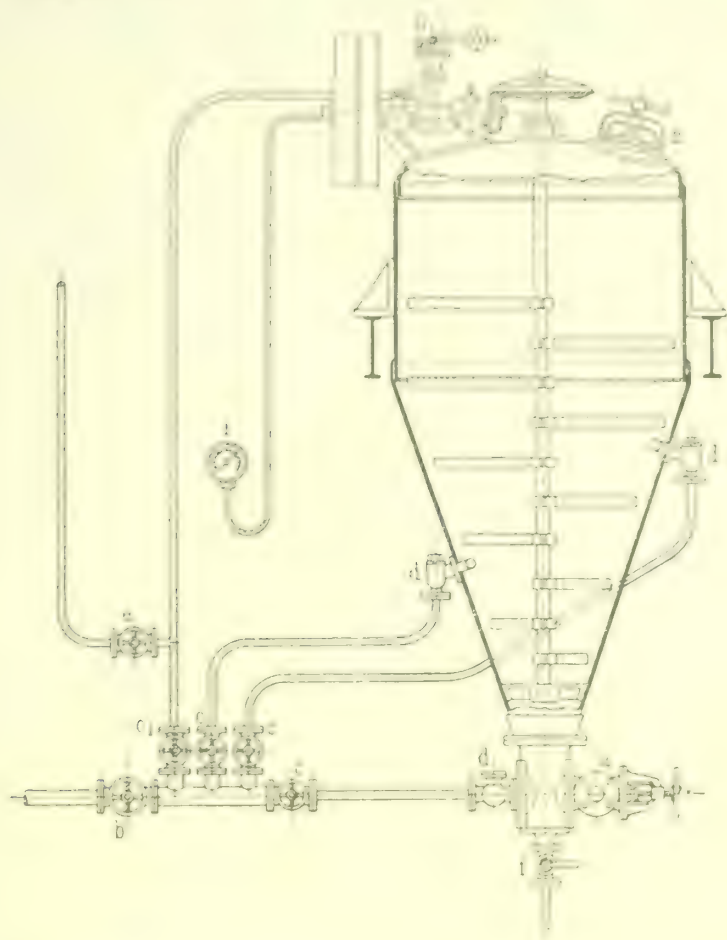


Abb. 233. Schnittbild eines modernen stehenden Henze mit Rührwerk (C. G. BOHM).

*a* Ausblaseventil; *b* Hauptdampfventil; *c* drei Kochventile; *c*<sub>1</sub> Dampfdruckventil; *d* drei Rückschlagventile; *e* Luft- und Dampfblaseventil; *f* Spülwasser- (Fruchtwasser-)hahn; *g* Sicherheitsventil; *h* Mannloch- und Füllverschluß; *i* Manometer.

Der jetzt allgemein in Kartoffelbrennereien verwendete Henzedämpfer hat entweder eine rein konische Form, wie derjenige der Firma PAUCKSCH in Landsberg (Abb. 232), oder er besteht aus einem zylindrischen Teil mit konischem Ansatz. Er besitzt ein Mannloch, das gleichzeitig als Einfüllloch dient und nach behördlicher Vorschrift einen Durchmesser von 400 mm besitzen muß. Außerdem sind an ihm angebracht:

1. ein Sicherheitsventil; 2. ein Druckmesser (Manometer); 3. mehrere Dampfeinströmungen, mindestens zwei, u. zw. eine an der tiefsten Stelle des Konus, die andere oben; 4. ein Hahn zum Ablassen des Kondenswassers; 5. ein Ausblaseventil; 6. ein Steinfänger, der zwischen Ausblaseventil und Vormaischbottich eingeschaltet ist und dazu dient, Fremdkörper abzufangen; 7. ein Ausblaserohr, durch welches die Kartoffelmasse in den Vormaischbottich gelangt; 8. einen oben angebrachten Lufthahn, der dazu dient, bei Verarbeitung stärkereicher Kartoffeln, bei denen kein Kondenswasser abgelassen wird, die Luft aus dem Henze ausströmen zu lassen.

Abb. 233 stellt einen Henze mit Rührwerk von C. G. BOHM dar, der sich auch für die Getreideverarbeitung eignet.

Abb. 234 zeigt den Verschuß des Mannloches; Abb. 235 ein Henzeausblaseventil mit Steinfänger. Die Größe des Henze richtet sich nach der zur Verarbeitung kommenden Kartoffelmenge. Das Fassungsvermögen ist abhängig von der Form desselben, von der Größe der Kartoffeln und ihrem Stärkegehalt. Nach FOTH beanspruchen 100 kg Kartoffeln 142,8 l Henzeraum, oder 100 l Henzeraum fassen 70 kg Kartoffeln.

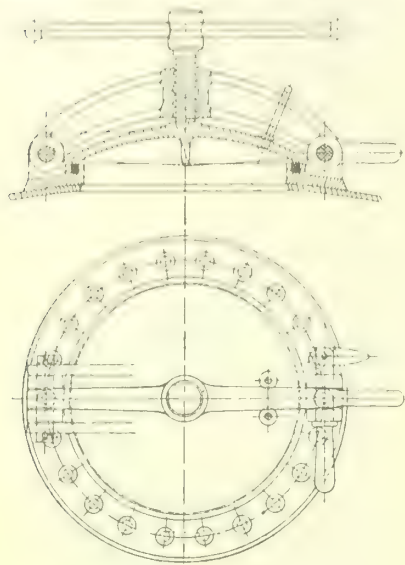


Abb. 234.

Da die Dämpfer einen ziemlich hohen Druck aushalten müssen, ist eine Prüfung auf ihre Betriebssicherheit vor Inbetriebsetzung und alle vier Jahre nach dieser notwendig. Eine Anfertigung des Deckelverschlusses, des Konus und der Armaturstützen aus Gußeisen ist nicht statthaft. Die Verschußschrauben müssen gegen Abrutschen gesichert sein. Der Betriebsdruck darf höchstens nur  $1\frac{1}{2}$  Atm. geringer sein als der Kesseldruck.

### Ausführung des Dämpfens.

Die Art des Dämpfens ist abhängig von dem Stärkegehalte der Kartoffeln. Seit dem Inkrafttreten des neuen Branntweinsteuergesetzes ist man von der extremen Dickmaischung abgekommen und zur Herstellung von Dünmmaischen oder solchen mit einem mittleren Extraktgehalte übergegangen. Man hat es daher nicht mehr wie früher nötig, neben dem Kondenswasser auch einen Teil des aus den Kartoffeln austretenden Fruchtwassers wegzulassen, sondern verwendet

bei Verarbeitung sehr stärkereicher Kartoffeln sogar einen Teil des Kondenswassers. Hat man sehr stärkereiche Kartoffeln zu verarbeiten und ist das Betriebswasser in biologischer Hinsicht nicht vollkommen einwandfrei, so verwendet man das ganze Kondenswasser mit. Man schließt dann den Fruchtwasserhahn, öffnet den Lufthahn am oberen Boden des Henze und gibt durch die untere Dampfzuleitung Dampf. Der obere Lufthahn wird geschlossen, sobald die Luft im Henze vollkommen verdrängt ist. Dann erhöht man langsam den Druck durch Zufuhr von Dampf, u. zw. auf 2,5–3–3,5 Atm. Das im Henze sich sammelnde Fruchtwasser läßt man zweck-

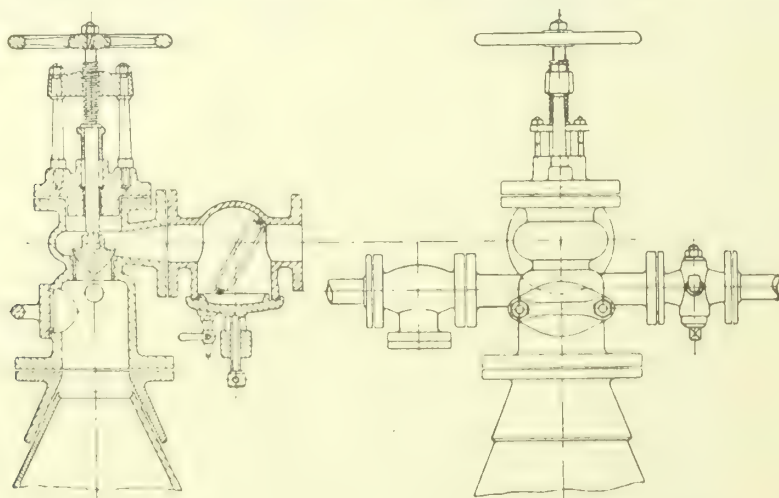


Abb. 235. Henze-Ausblaseventil mit Steinfänger (WAGENER, Cüstrin).

mäßig in den Vormaischbottich ab, weil es sonst bei zu großer Ansammlung das Gardämpfen der Kartoffeln verzögern könnte. Bei stärkereichen Kartoffeln, speziell bei gewissen roten Sorten wie Bismarck, Wohltmann, Reichskanzler, verwendet man

meist 3–3,5 *Atm.* Druck. Bei stärkearmen Sorten kommt man mit einem Druck von 3 *Atm.* gut aus. Auf 3–3,5 *Atm.* läßt man den Druck ungefähr 10–15 Minuten stehen, dann werden die Kartoffeln ausgeblasen. Bei Verarbeitung von Kartoffeln von mittlerem Stärkegehalt gibt man nur offenem Fruchtwasser so lange Dampf, bis der Henze zur Hälfte angewärmt ist, schließt dann den Fruchtwasserhahn und gibt von unten Dampf, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Bei stärkearmen Kartoffeln dampft man so lange von oben, bis der Henze vollständig angewärmt ist, was sich dadurch kundgibt, daß durch den Fruchtwasserhahn kein Kondenswasser, sondern Dampf auströmt. Bei Kartoffeln mit ganz altem niedrigem Stärkegehalt läßt man etwas Fruchtwasser ab, um keine zu dünnen Mätschen zu erzielen, dann gibt man von unten Dampf und verfährt, wie oben angeführt, weiter. Zur Zeit der Maischraumsteuer ließ man sowohl bei stärkearmen als auch bei stärkereichen Kartoffeln Fruchtwasser weghäuten, um eine möglichst konz. Maische zu erhalten. Das Fruchtwasser enthält stickstoffhaltige Substanzen, Zucker, und bei höherem Druck gelöste Stärke und Salze. Die Verluste an gärungsfähigen Materialien, welche hierdurch entstanden, wären teilweise recht beträchtlich. Daher kam es auch, daß die damalige Ausbeute im günstigsten Falle nur 84% der theoretischen betrug. Jetzt schwer lassen sich erfrornene und faule Kartoffeln aufschließen, da sie im Henze leicht zusammensinken, so daß der Dampf sich nicht gleichmäßig verteilen kann. Es ist hier vor allem notwendig, möglichst langsam anzudampfen. Bei schnellem Andampfen tritt meist das Fruchtwasser aus den durch den Frost teilweise zerstörten Zellwänden aus, so daß die Stärke nur unvollkommen verkleibert. Es ist zweckmäßig, den Lufthahn am oberen Deckel des Henze etwas geöffnet zu lassen. Häufig wird jedoch trotzdem kein vollkommenes Aufschließen der Kartoffeln erreicht. Es finden sich dann in den verzuckerten Maischen noch Stücke von unvollständig gedämpften Kartoffeln. Dies gibt sich bereits beim Ausblasen durch starkes kanonenschußähnliches Krachen kund. Das Ausblasen der Kartoffelmasse muß stets mit einem Druck von ca. 3 *Atm.* geschehen. Aus diesem Grunde ist es notwendig, während des Ausblasens etwas Dampf zuströmen zu lassen. Der Dampfverbrauch beträgt nach GOSSLICH und ELLRODT pro 100 *kg* Kartoffeln ca. 18,0 bis 18,7 *kg*.

Das Ausblasen der Kartoffelmasse findet durch das Ausblaserohr statt. Zunächst öffnet man das Ausblaseventil nur ein wenig, um das im Konus des Henze angesammelte Fruchtwasser in den Vormaischbottich abzulassen. Dann öffnet man das Ventil weiter. Die Kartoffeln, die im Henze meist noch in vollkommen intaktem Zustande vorhanden sind, werden durch den auf ihnen lastenden Druck beim Öffnen des Ausblaseventils durch dieses hindurchgepreßt, wodurch eine Zerkleinerung erreicht wird. Eine weitere Zerkleinerung erfolgt beim Durchdrücken der Masse durch den Rost des Steinfängers. Am intensivsten werden die Kartoffeln jedoch beim Austritt aus dem Ausblaserohr zermalmt, wo infolge plötzlicher Druckentlastung ein explosionsartiges Zerstäuben der Masse eintritt. Hierbei soll sogar eine teilweise Zersprengung der Zellen selbst erfolgen. Jedenfalls wird eine vollkommene Trennung der einzelnen Zellen voneinander erreicht, was beim Maischprozeß den Zutritt der Diastase zur Stärke wesentlich erleichtert und den Verzuckerungsvorgang fördert. Beim Ausblasen kommt die Masse mit einer derartig hohen Temperatur in den Vormaischbottich, daß die Berührung mit dem Malke sofort die Diastase zerstören würde. Dies war auch anfangs bei Einführung des Henze-Dampfers sehr häufig der Fall, und erst die Einführung des Exhaustors schaltete diesen Übelstand aus. Der Exhaustor besteht aus einem auf den Vormaischbottich auf-

gesetzten runden oder viereckigen Kamin, der an das Ausblaserohr angeschlossen und mit einem Dampfstrahlgebläse versehen ist. Durch dieses Gebläse werden die heißen Dämpfe abgeführt und kalte Luft durch den Bottich, der heißen Kartoffelmasse entgegen, gesaugt. Der Exhaustor hat aber den Nachteil, daß er meist sehr schwer zu reinigen ist und so häufig eine sehr große Infektionsgefahr für die Maische bildet. Man bläst daher in neuerer Zeit nicht mehr die Kartoffelmasse in den Exhaustor aus, sondern gegen eine am Deckel des Vormaischbottichs angebrachte Prellglocke. Der Exhaustor dient dann nur noch dem Schwadenabzug, kann aber auch durch einen Ventilator ersetzt werden.

### c) Maischbereitung.

Zweck der Maischbereitung ist, die im Henze verkleisterte Stärke in gärungsfähigen Zucker (Maltose) zu verwandeln. Dies geschieht entweder durch die Diastase des Malzes oder durch Pilzdiastase, wie beim Amyloverfahren. Der Übergang der Stärke in Zucker ist, wie schon bei Diastase besprochen, kein direkter, sondern erfolgt über nicht vergärbare Zwischenprodukte hinweg. Es sind dies die lösliche Stärke und die verschiedenen Arten der Dextrine. Die Menge der entstehenden Maltose ist abhängig von der Konzentration der Maische, von der Dauer der Einwirkung der Diastase und von der hierbei angewendeten Temperatur. In Maischen von mittlerer Konzentration, wie man sie zurzeit in den Brennereien verarbeitet, werden meist etwa 80% der Stärke in Maltose verwandelt, während man früher bei Verarbeitung von Dickmaischen nur 65–70% der Stärke als Maltose erhielt. Es findet jedoch beim Vorhandensein eines Überschusses an Diastase während der Gärung eine weitere Verzuckerung der Dextrine statt, so daß es dadurch möglich ist, die gesamte Stärke in Zucker und diesen in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln. Von den verschiedenen Dextrinen ist durch die in der Brennerei gebräuchliche Hefe nur das Maltodextrin vergärbar, doch gibt es Hefearten, wie z. B. *Saccharomyces Pombe* und *Logos*, die auch die übrigen Dextrine spalten können. Die Zuckerbildung aus der Stärke mittels Diastase ist ein katalytischer Akt. Es müßten demnach unbegrenzte Mengen Stärke durch geringe Mengen Diastase verzuckert werden können. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn die Verzuckerung bei niedriger Temperatur, etwa 30°, vor sich geht. Diese niedrige Verzuckerungstemperatur anzuwenden, ist praktisch nur möglich, wenn man mit vollkommen sterilen Materialien und Apparaten arbeitet. Die Kartoffeln, die im Henze durch einen Druck von 3 *Atm.* aufgeschlossen werden, sind absolut keimfrei, vorausgesetzt, daß es sich um gesundes Material handelte. Bei Verarbeitung gefrorener oder fauler Kartoffeln, die im gedämpften Zustande noch Stücke roher Kartoffeln enthalten, ist die Gefahr, daß die Masse nicht vollkommen sterilisiert war, vorhanden. Niemals aber wird es gelingen, in den Mälzereien ein vollkommen steriles Malz zu erzielen. Es ist daher die Anwendung niedriger Verzuckerungstemperaturen ohne weiteres ausgeschlossen. Sie wird dagegen möglich, wenn man das fertige Malz vor der Verwendung sterilisiert. Durch hohe Temperatur läßt sich dies nicht erreichen, da hierdurch die Diastase zerstört wird. Man muß daher zu desinfizierenden Mitteln greifen. Nach SOMMO (s. Malz) eignet sich hierfür sehr gut das Formalin. Bei Behandlung mit verdünnten Lösungen soll es möglich sein, die dem Malze anhaftenden Mikroorganismen vollkommen abzutöten, ohne die Diastase zu schädigen. Ja es soll sogar eine Steigerung der verzuckernden Kraft beobachtet worden sein. Im allgemeinen wählt man jedoch keine so niedrigen Verzuckerungstemperaturen, sondern diejenige, die sich für die Praxis als am geeignetsten herausgestellt hat, nämlich Warmegrade von 50–55°. Bei dieser Temperatur verläuft

die Verzuckerung sehr rasch, aber es tritt auch eine Schwächung der Diastase ein. Da das Malz meist mit Hefeschädlingen befallen ist, darf man sich mit der Innehaltung dieser Temperatur nicht begnügen, sondern muß, um die Schädlinge abzutöten oder zum mindesten zu schwächen, die Maische zum Schluß auf eine noch höhere Temperatur bringen. Nach Hönninghaus genügt die Einwirkung einer Temperatur von  $55^{\circ}$  während 15 Minuten, um die Hefeschädlinge abzutöten. In der Praxis hat es sich jedoch herausgestellt, daß hierfür die Einwirkung einer solchen von mindestens  $60-62,5^{\circ}$  nötig ist. Man würde in der Lage sein, noch höhere Temperaturen anzuwenden, wenn eine vollständige Verzuckerung der Stärke ohne weiteres erzielt würde und man infolgedessen die Diastase nachher entfernen könnte. Dies ist jedoch nicht möglich, abgesehen von einem besonderen Malschverfahren, dem sog. Mastschlempeverfahren, bei dem nicht die sämtliche Stärke in Alkohol verwandelt werden soll, sondern bei dem statt auf hohe Alkoholausbeute mehr Wert auf das Erhalten einer nährstoffreichen Schlempe gelegt wird. Wir können demnach bei dem gewöhnlichen Malschverfahren nicht über die Abmäschttemperatur von  $60-62,5^{\circ}$  hinausgehen. Häufig ist jedoch auch diese schon zu hoch, wenn es sich z. B. um ein sehr diastasearmes Malz handelt. Man ist aber genötigt, noch höher zu gehen, wenn das Malz stark mit Pilzen befallen ist, muß aber dann wesentlich größere Malzmengen anwenden. Neben der Verzuckerung wird gleichzeitig eine Peptonisation der Eiweißstoffe bewirkt.

Die Malschbereitung wird dementsprechend im praktischen Betriebe durchgeführt. Man gibt zunächst eine ganz geringe Menge Malz in den Vormaischbottich und läßt durch geringes Öffnen des Ausblaseventils das Kondens- resp. Fruchtwasser zufließen. Dieses kühlt man rasch auf die Malschtemperatur von  $50-55^{\circ}$  ab, dann bläst man unter ständigem Rühren die Kartoffelmasse in den Vormaischbottich. Man reguliert die Schnelligkeit des Ausblasens und die Kühlung derartig, daß während des Malschaktes die Temperatur nicht über  $55^{\circ}$  steigt. Die Temperatur wird durch ein am Vormaischbottich angebrachtes Stock- oder Winkelthermometer ständig beobachtet. Größere Mengen Malz gibt man erst in den Vormaischbottich, wenn das Thermometer in die Flüssigkeit eintaucht und man so die Temperatur ständig kontrollieren kann, so daß ein Verbrühen der Diastase ausgeschlossen ist. Man kann dann die ganze Menge Malz auf einmal zugeben oder in mehreren Portionen. Zweckmäßig trägt man es in mehreren Anteilen ein, von denen der letzte kurz vor Schluß des Ausblasens oder direkt nach dem Ausblasen zugegeben wird. Wenn die Kartoffelmasse zu etwa  $\frac{3}{4}-\frac{4}{5}$  ausgeblasen ist, erhöht man durch Verringern der Kühlung oder durch schnelleres Ausblasen die Temperatur der Maische auf  $60-62^{\circ}$ . Dieses Erhöhen hat den Zweck, eine Pasteurisation der Maische und eine Verzuckerung der Malzstärke zu bewirken. Bei diesen Temperaturen läßt man die Maische ca. 10—15 Minuten stehen. Ein zu langes Stehenlassen kann nachteilig sein, da man dadurch die Diastase des Malzes schädigt und dann größere Malzmengen benötigt. Im allgemeinen verwendet man in der Brennererei pro Zentner Kartoffeln ca. 2 Pfund Malzgetreide von guter Keimfähigkeit. Bei schlechter Keimfähigkeit benötigt man entsprechend mehr.

Bei einer besonderen Gärungserscheinung, der sog. Schaumgärung, wird empfohlen, einen Teil des Malzes der Maische nach dem Abkühlen zuzugeben. Dies hat sich zwar im angegebenen Falle vielfach bewährt, zeigt aber den Nachteil, daß die Maische dadurch leicht infiziert wird. Will man dieses Mittel anwenden, so muß das Malz in biologischer Hinsicht absolut einwandfrei sein und vor dem Quetschen gewaschen oder durch desinfizierende Mittel, wie Formalin, sterilisiert werden.

Etwas anders wird die Maischbereitung bei dem sog. Mastschlempeverfahren gehandhabt. Hier will man die verzuckernde Wirkung der Diastase ausschalten, um eine an Kohlehydraten reiche Schlempe zu erhalten. Man kann dies auf 2 Arten erreichen. Entweder verwendet man weniger Malz (pro Zentner Kartoffeln 1 Pfund), oder man schaltet nach beendeter Lösung der Stärke die Nachwirkung der Diastase durch ihre Zerstörung mit hohen Maischtemperaturen aus. Man erhitzt dann die Maische statt auf  $60-62,5^{\circ}$  auf  $70^{\circ}$  und überläßt sie der Einwirkung dieser Temperatur ca. 30 Minuten. So bereitete Maischen enthalten ca. 20–25% der Kohlehydrate als Dextrin, die nicht von der Hefe gespalten werden können. Sie vergären daher nur auf ca.  $5^{\circ}$  Balling.

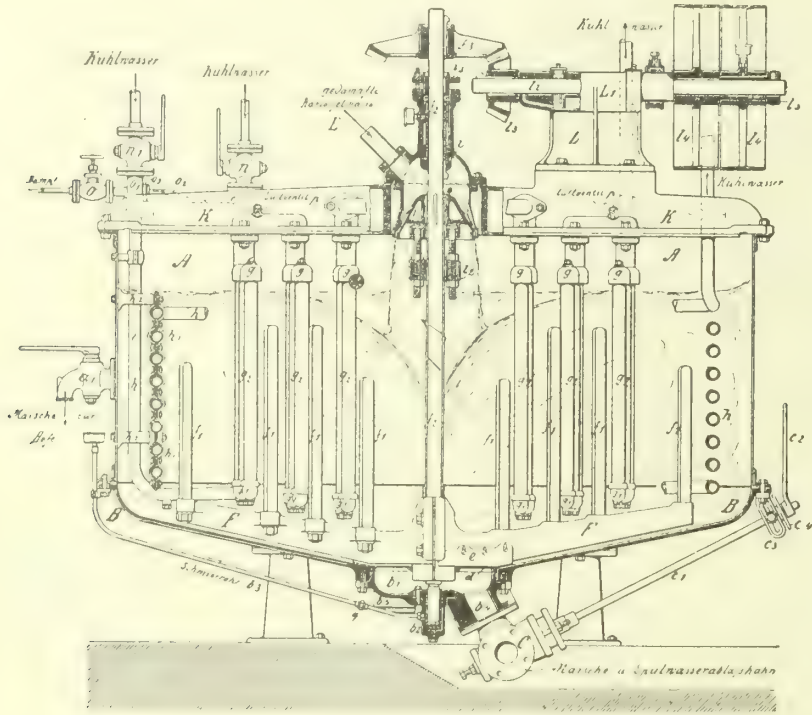


Abb. 236.

Nach der Verzuckerung wird die Maische auf die Anstelltemperatur abgekühlt. Dies geschieht meist mittels einer im Vormaischbottich vorhandenen Kühlvorrichtung. Früher verwendete man Kühlschiffe. Von diesen ist man wegen der großen Infektionsgefahr abgekommen. Auch Kühlvorrichtungen außerhalb des Vormaischbottichs werden in Kartoffelbrennereien kaum mehr benutzt. Nur in den seltenen Fällen, in denen der Vormaischbottich so oft benutzt werden soll, daß die Betriebszeit die Kühlung der Maische in ihm nicht gestattet, werden Flächen-, Röhren- und Spiralkühler benutzt.

Abb. 236 zeigt einen Vormaischbottich der Firma KLETZSCH, Coswig, mit eingebauter Maischmühle.

Er ist auf gußeisernen Füßen montiert und besteht in der Hauptsache aus dem schmiedeeisernen Mantel A, dem gußeisernen konischen Boden B, der Bodenvertiefung  $b_1$  mit Stroh- und Queckenfänger d, dem Dreiwegehahn C für den Maischabfluß und den Spülwasserablauf, dem gußeisernen Tragebalken K in Verbindung mit dem Vorgelege, den vertikalen hängenden Röhrenkühlern  $g_2$ , der Maischmühle i, der Kühlschlange h, dem kombinierten Zentrifugal- und Rechenmischwerk  $f_1$  und F und dem schmiedeeisernen Deckel. Die gedämpfte Masse wird durch die im Tragebalken befindliche Maischmühle i in den Vormaischbottich geblasen.

Die in Abb. 237 vergrößerte Maischmühle besteht aus einem gezahnten konischen Gehäuse  $i$ , in welchem sich ein aus der Welle  $j$  des Nutenwerkes entnommener Zerkleinerer  $k$  befindet. Durch die gegenseitige Reibung der Zähne eine Zerkleinerung der gedampften Masse in feinste Teile stattfindet. Der Eintritt der Dampfmasse erfolgt vom Henze aus durch den Stutzen  $E$ , und bei  $G$  wird

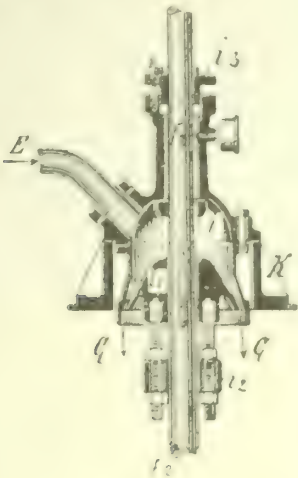


Abb. 237.

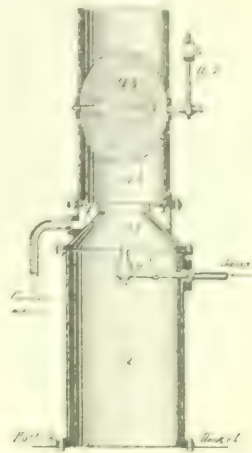


Abb. 238.

die Masse in den Bottich gestäubt. Auf dem Bottichdeckel ist ein Dunstrohr (Abb. 238) angebracht; es besteht aus einem gußeisernen Mantel  $u$  mit einem Trichteraufsatz  $u_1$ , durch welchen der aus der Dampfduße  $u_2$  ausströmende Dampf emporsteigt. Um den Trichteraufsatz  $u_1$  ist eine Rinne gelegt, in welcher das zurücklaufende Kondenswasser aufgefangen und durch ein kleines Rohr abgeleitet wird. Im schmiedeeisernen Dunstrohr  $u_3$  ist eine Verschußklappe  $u_4$  angebracht, durch welche mittels Drehung des Hebels  $u_5$  der Luftzutritt während der Verzuckerung abgeschlossen werden kann.

Abb. 239 zeigt den Zentrifugalmaisch- und Kühlapparat der MASCHINENBAUAKTIENGESellschaft GOLZERN-GRIMMA. Das Rührwerk besteht aus einem doppelten Propellerflügel, welcher der Form des Bodens angepaßt ist. Die Welle läuft unten in einer Pockholzföhrung, oben hängt sie auf einem Spezialkugellager. Der Antrieb erfolgt mit Zahnrädern. Die Kühlvorrichtung besteht aus einer kupfernen Kühlschlange, die aus einzelnen, durch Schrauben verbundenen Stücken besteht und dadurch leicht zerlegt werden kann. Das Ausblasen der Maische erfolgt gegen eine zurückklappbare gußeiserne Glocke, aus welcher das eingeblassene Maischgut nach unten fällt. Die Glocke wird zur Reinigung zurückgeklappt. Das Absaugen der Dünste erfolgt durch Dampfstrahlgebläse oder Zentrifugalexhaustor.

Ähnlich gebaut ist der Vormaischbottich der Firma C. G. BOHM, Fredersdorf, und WAGENER, Cüstrin, der an Stelle des Dunstrohres einen Ventilator besitzt. Eine von diesen Vormaischern ganz verschiedene Form besitzt der Wannenvormaischbottich der Firma GEBR. SACHSENBERG, Roßlau (Abb. 240). Die Wirkungsweise ist aus der Abbildung leicht ersichtlich.

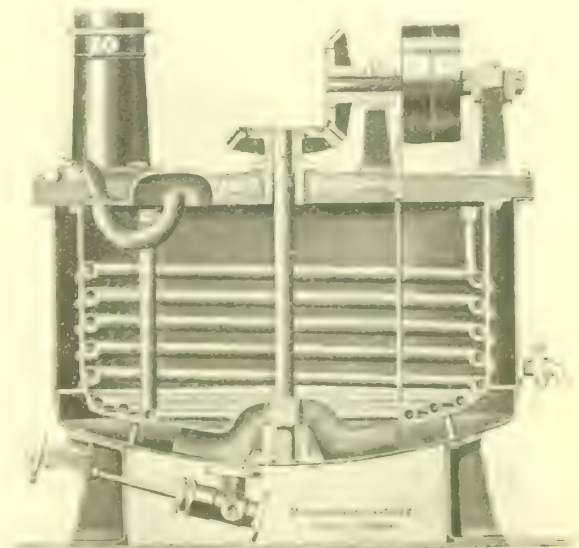


Abb. 239.

Von einem guten Vormaischbottich muß man in erster Linie ein gutes Mischen der Maische verlangen. Er muß bei geringem Wasserverbrauch eine schnellwirkende Kühlung besitzen, muß leicht zu reinigen sein und soll wenig Kraft

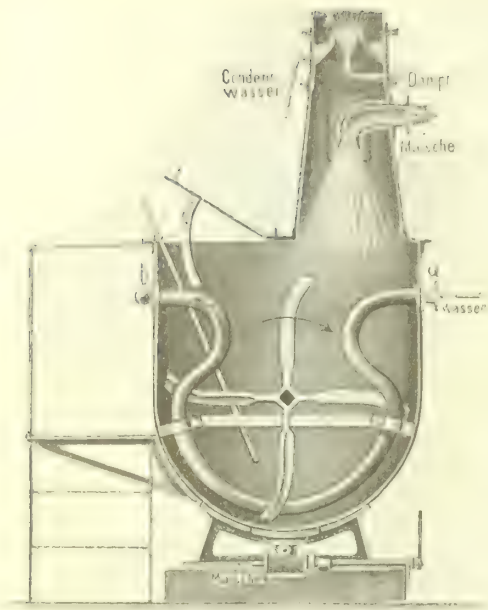


Abb. 240.

verbrauchen. Man gibt dem Bottich gewöhnlich den 2—3fachen Durchmesser der Mantelhöhe. Für 1000 l Maische benötigt man ca. 1400 l Bottichraum. Das Rührwerk soll 60—100 Umdrehungen pro Min. besitzen. Der Vormaischbottich muß das Einmischquantum innerhalb einer Stunde auf die Anstelltemperatur von 18° herunterkühlen und darf hierzu pro l Maische nicht mehr als 2,5 l Kühlwasser verbrauchen bei einer Wassertemperatur von 10°. Bei einer höheren Anfangstemperatur genügt er den Anforderungen, wenn er das Einmischquantum innerhalb einer Stunde so weit abkühlt, daß der Unterschied zwischen der erreichten Mischtemperatur und der Anstelltemperatur von 18° nicht größer ist als der Unterschied zwischen der beim Versuch gemessenen Kühlwassertemperatur und 10°. Eine Toleranz von 3% ist zulässig (MAERCKER-DELBRÜCK).

### Entschalung der Maische.

Zur Zeit der Maischraumsteuer füllte man zur vollkommenen Ausnutzung des Maischraums die Bottiche möglichst stark. Da man aber auch gleichzeitig sehr konzentriert maischen mußte, konzentrierte Maischen aber bei der Gärung sich stark aufblähen, so war es nötig, einen sehr großen Steigraum zu lassen, wenn das Überlaufen der Maische verhindert werden sollte. Um nun die Maische dünn-

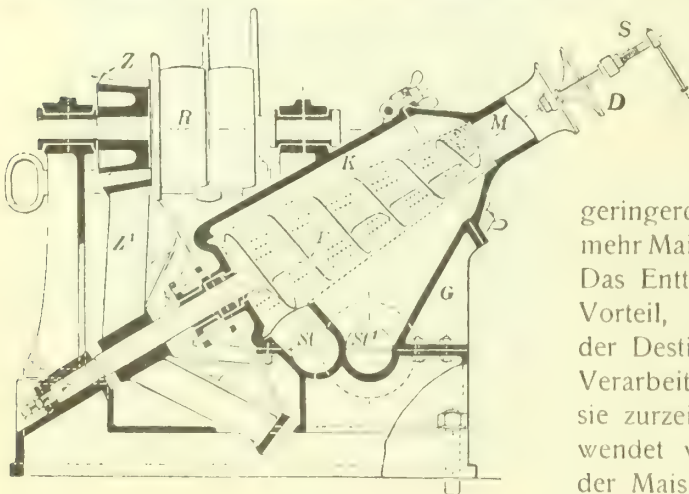


Abb. 241.

flüssiger zu machen und doch eine stärkere Befüllung der Maischbottiche zu ermöglichen, befreite man sie von einem Teile der Treber.

Man konnte dann mit einem geringeren Steigraum auskommen und mehr Maische in den Gärbottich geben. Das Enttrebern hatte aber auch den Vorteil, daß weniger Verstopfungen der Destillierapparate vorkamen. Bei Verarbeitung der Dünnmaischen, wie sie zurzeit in den Brennereien verwendet werden, ist eine Entschalung der Maischen nicht mehr nötig, da man vor allem jetzt infolge des Fallens der Maischraumsteuer den Steigraum

so hoch nehmen kann, wie nötig ist, um ein Überlaufen der Maische zu verhüten. Bei einzelnen enggebauten Destillierapparaten ist es auch jetzt noch ratsam, die Maische zu entschalen. Auch bei Verarbeitung fauler und erfrorener

Kartoffeln, die durch das Dämpfen meist nicht vollkommen aufgeschlossen werden und daher häufig noch unaufgeschlossene Stücke enthalten, ist die Benutzung eines Entschalers dringend zu empfehlen. Von den vielen Konstruktionen, die in der Brennerei Verwendung fanden und teilweise noch finden, ist wohl der am meisten gebrauchte die Schneckenpresse der *BUOMBERGER SCHLEPPSCHIFFBAU-GESELLSCHAFT*.

Der Entschaler besteht, wie Abb. 241 zeigt, aus einem konischen Sieb *K*, der von der Riemenscheibe *R* durch Vermittlung der Zahnräder *Z* *Z'* angetriebenen Preß- und Transportschnecke *F*, dem luftdicht schließenden Gehäuse *G* mit dem Einlaß zum Saß und dem Vorlaufkanal *S*, sowie der rohrartigen, mit dicht schließendem Deckel *D* versehenen Fortsetzung *M*. Der Apparat hat den Vorteil, daß er sehr wenig Raum einnimmt und sehr trockene Treber liefert. Da man jetzt die Maischen nicht mehr bewegt, ist es zweckmäßig, die Treber in der Maische zu belassen, damit sie der Hefe als Transportmittel dienen können. Man vereinigt daher die Schlinglöcher mit größeren Lochweite als früher, so daß nur die größten Schalen und Stücke entfernt werden. Die Entschalung wird meist während des Überpumpens der Maische in den Gärbottich ausgeführt. Gewöhnlich ist eine Vorrichtung vorhanden, die es ermöglicht, schon direkt nach dem Ausblasen ein geringes Maischquantum, das zur Hefebereitung verwendet wird, zu entnehmen.

#### d) Hefe, Spaltpilze, Hefebereitung.

Die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure wird durch die Lebensfähigkeit der Hefe resp. eines in dieser enthaltenen Enzymes, der Zymase, bewirkt. Die Hefen gehören zu den niedrigsten Pflanzen ohne Blattgrün, den Pilzen, u. zw. zur Gruppe der Ascomyceten. Sie sind einzellige Pilze, welche sich meist durch Sprossung vermehren. Man unterscheidet nach HENNEBERG 3 große Gruppen. Die 1. enthält die sporenbildenden Hefen, die 2. die sporenlosen Hefen, die 3. die Spalthefen. Zu den sporenbildenden Hefen zählen vor allem die Kulturhefen, die speziell für die Alkoholgewinnung in Frage kommen. Unter den Kulturhefen unterscheidet man je nach der Gärform untergärige und obergärige. Die für die Brennerei in Frage kommenden sind meist obergärige Hefen. Nur in Melassebrennereien und kleinen Kornbrennereien findet auch untergärige Bierhefe zuweilen Verwendung. Man kann die Kulturhefen auch in Alkohol- und Wuchshefen gliedern. Während erstere hauptsächlich in der Brennerei Verwendung finden, werden die Wuchshefen speziell in Luttiletetfabriken (s. Preßhefe), in denen der Alkohol nur als 2. Hauptprodukt erzeugt wird, angewendet. Die einzelnen Heterassen unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr verschiedenartiges Wachstum. Die Hefe ist mikroskopisch klein. Ihre Größe schwankt nach HENNEBERG zwischen 0,004 und 0,0084 mm. In Flüssigkeiten bildet sie Sproßverbände, die bei den einzelnen Rassen ein vollkommen verschiedenes Wachstum zeigen. Die Vermehrung geht sehr rasch vor sich. Je nach der Art bildet die Hefe Sproßverbände, oder es trennt sich die Tochterzelle von der Mutterzelle, wenn sie die Größe der letzteren erreicht hat. Auf festen Nährsubstraten, wie Nährgelatine oder Agar, wo Mutter- und Tochterzellen gezwungen sind, möglichst nahe beieinander zu bleiben, wachsen sie zu Filzen heran, die man als Kolonien bezeichnet und die je nach Rasse und Art ein ausgeprägt verschiedenartiges Aussehen haben, das für jede einzelne Rasse immer dasselbe ist. Die Optimaltemperaturen für Gärung und Wachstum sind verschieden. Nach HENNEBERG liegt die Maximaltemperatur für die Gärung der Brennereihefen bei 40°, die Optimaltemperatur bei 33–31°, die Minimaltemperatur für das Wachstum liegt zwischen 5–14°. Die Form der einzelnen Hefezellen ist ebenfalls für verschiedene Arten verschieden. Die Kulturhefen, wie Brauerei- und Brennereihefe, besitzen meist eine ovale Form, die Kälmhefe ist länglich gestreckt, Torulahefe rund. Die Form ist auch von der Art der Ernährung und den äußeren Umständen, die während des Wachstums auf sie einwirken, abhängig. Auch vom Alter der Hefezelle wird das Aussehen bestimmt. Junge Zellen enthalten gewöhnlich

ein gleichförmiges Protoplasma, während es bei älteren meist gekörnt ist und eine oder mehrere Vakuolen enthält. Auch die Zellwand ist verschieden stark. Absterbende und tote Hefezellen sind meist kleiner als lebende und besitzen vielfach eine unregelmäßige Gestalt und geronnenes Eiweiß. Sie unterscheiden sich von der lebenden Zelle auch durch ihr Verhalten gegenüber ungiftigen Anilinfarben. Während die lebende Zelle diese Farbstoffe nicht aufnimmt, ist die Zellhaut der toten Hefe für sie durchlässig. Durch Einwirkung peptatischer Enzyme findet nach dem Tode der Hefezelle eine Lösung der Eiweißstoffe und dadurch Verflüssigung der Hefe statt. Die Abtötungstemperatur liegt für Brennereihafen nach HENNEBERG bei 68–70°. Die chemische Zusammensetzung ist je nach dem Ernährungszustande der Hefen sehr verschieden. Der Wassergehalt beträgt nach MAERCKER 70–76%.

#### Zusammensetzung nach HEINZELMANN:

Wasser 73,7–76,7%

Trockensubstanz 23,3–26,3%

#### Zusammensetzung der Trockensubstanz:

Asche 8,13–9,90% N-haltige Stoffe 43,34–50,28%; N-freie Stoffe 41,59–46,76%. Die Asche enthält große Mengen Phosphorsäure, u. zw. 52,72–54,41%.

Nach HENNEBERG schwankt der Eiweißgehalt der Trockensubstanz für Rasse 12 zwischen 33,5 und 64,5%, für die Hefenrasse 2 zwischen 36,5 und 63,0%. Er ist umso geringer, je größer die Vermehrung der Hefe ist. Die Gärkraft ist nach HAYDUCK dem Stickstoffgehalte proportional. Zur Ernährung der Hefe sind neben einigen anorganischen Verbindungen auch organische Stoffe notwendig, da  $\text{CO}_2$  von ihr nicht assimiliert wird. Von den anorganischen Stoffen benötigt sie besonders Kalium, Magnesium und Phosphorsäure. Calcium verlangt sie nur in geringer Menge; trotzdem wirkt die Gegenwart von Calciumsalzen nach Untersuchungen HAYDUCKS und HENNEBERGS günstig auf die Gärwirkung der Hefe ein, vor allem schon dadurch, daß sie die in einigen Rohmaterialien der Alkoholfabrikation, wie Roggen und Weizen, enthaltenen Giftstoffe für die Hefe unschädlich macht. Zur Entnahme des Kohlenstoffs dient der Hefe eine große Anzahl organischer Verbindungen, wie organische Säuren, Amide, Eiweiß, Glycerin, Mannit, sowie besonders die verschiedenen Zuckerarten und Dextrin.

Zum Aufbau der Eiweißsubstanz verwendet sie mit Vorliebe die Amide. Nach HEINZELMANN soll auch die Diastase von der Hefe assimiliert werden. Nach Untersuchungen LINDNERS, HAYDUCKS und HENNEBERGS werden auch anorganische Stickstoffverbindungen, speziell Ammoniumsalze, zum Aufbau von Hefeeiweiß aufgenommen. Durch entsprechende Zusammensetzung der für die Hefe notwendigen Stoffe kann man sog. künstliche Nährlösungen herstellen. Eine solche ist die HAYDUCKSche Nährlösung, die als Zusatz zu Zuckerlösungen verwendet wird. Diese enthält im Liter 25 g saures phosphorsaures Kalium, 8,5 g schwefelsaures Magnesium, 20 g Asparagin. Man gibt von dieser Lösung 2% zur Zuckerlösung. Nach HENNEBERG ist der Zusatz eines Calciumsalzes zu dieser Lösung zweckmäßig.

Nährlösung a) nach LAURENT: Saures phosphorsaures Kalium 0,07%, schwefelsaures Magnesium 0,01%, schwefelsaures Ammonium 0,4%;

b) nach NÄGELI: Saures phosphorsaures Kalium 0,5%, schwefelsaures Magnesium 0,04%, Chlorkalium 0,02%, weinsaures Ammonium 1,0%, Rohrzucker 10,0%;

c) nach HANSEN: Phosphorsaures Kalium 0,3%, schwefelsaures Magnesium 0,2%, Pepton 1,0%, Zucker 5%.

Neben den Nährstoffen sind auf das Wachstum und die Gärkraft der Hefe verschiedene Stoffe von Einfluß, die nicht als Nährmittel dienen, sondern nur nach bestimmter Richtung hin einen Anreiz geben, weshalb man sie als Reizmittel bezeichnet (s. Preßhefe). Auch die Konzentration des Nährmittels

ist in dieser Beziehung von großer Bedeutung. Je schwächer sie ist, desto stärker ist die Vermehrung der Hefe. Gewisse Stoffe, die in größerer Menge direkt giftig auf die Hefe einwirken, begünstigen in geringer Menge Gärkraft und Vermehrungsenergie. Zu diesen gehören eine große Anzahl Säuren und Salze. Zu den Giftstoffen für die Hefe sind auch in gewissen Getreidearten enthaltene Stoffe eiweißartiger Natur zu rechnen, die speziell auf untergärige Hefen schädlich einwirken, deren Giftwirkung aber durch Zusatz von Calciumsalzen aufgehoben werden kann. Da die Hefe ein großes Anpassungsvermögen besitzt, so ist es leicht, sie an gewisse Gifte zu gewöhnen, z. B. an schwellige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Formaldehyd und Flußsäure.

Nicht sämtliche Zuckerarten können von der Zymase gespalten werden. Direkt gärungsfähig sind nur die einfachen Zuckerarten Dextrose und Lävulose. Die Blösen jedoch werden nur von solchen Hefen vergoren, welche die zur Umwandlung in Monosen notwendigen Enzyme besitzen.

Einzelne Hefearten sind imstande, sehr zuckerreiche Lösungen zu vergären. Weinhefen können einen bis zu 20%igen Alkohol erzeugen. Glykogenhaltige Hefe ist imstande, auch in zuckerfreien Medien durch Selbstgärung Alkohol zu liefern. Aus gewissen Aminosäuren vermag die Hefe ein sehr wertvolles Nebenprodukt der Alkoholfabrikation zu erzeugen, das Fuselöl (s. darüber Amylalkohol).

Die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Die Wärmemenge, die bei der Vergärung eines Moleküls Traubenzucker frei wird, berechnet MOHR (*Z. f. Spirit.* 24, 48) auf 26 Cal. Nach DUBRUNFAUT beträgt sie bei der Spaltung von 1 kg Rohrzucker 1466 W. E., während nach VON RECHENBERG auf 1 kg gebildeten Alkohol 720 W. E. entfallen.

Die Gärungserzeugnisse sind Alkohol und Kohlensäure, Bernsteinsäure, Glycerin, Amide und Fuselöle. Zu letzteren gehören Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Hexyl- und Heptylalkohol. Außerdem entstehen bei der Alkoholgärung durch Hefe noch Acetal, Aldehyd, Mannit, Gärungsgummi, Terpen, Terpenhydrat, Furfurol, eine Base  $C_7H_{11}N_2$  und Glykosin.

Die theoretische Ausbeute beträgt:

Aus 1 kg Stärke . . . . .	0,7154 l Alkohol
" 1 " Rohrzucker . . . . .	0,6776 " "
" 1 " Dextrose kryst. . . . .	0,5859 " "
" 1 " Dextrose wasserfrei . . . . .	0,6429 " "

Man verwendet im Brennereibetrieb meist obergärige Reinzuchthefen, von denen besonders drei Rassen, R. 2, R. 12 und R. M, ausgedehnte Anwendung finden. Diese werden im Institut für Gärungsgewerbe rein gezüchtet und von der Hefezuchtanstalt dieses Instituts an die verschiedenen Brennereien des In- und Auslandes abgegeben. Nach den überseeischen Ländern werden sie als Trockenhefe versandt. Die Hefenrasse 2 wurde im Jahre 1889 von LINNÉ aus der Betriebshefe der Brennerei zu Gronowo, die R. 12 von MAYNIES 1902 rein gezüchtet. Die Rasse M ist eine Mischung verschiedener Heferassen. Rasse 2 und Rasse 12 lassen sich besonders leicht in flüssigen Nährsubstraten durch ihre Sproßverbände unterscheiden. Während R. 12 mehrzellige sparrige Sproßverbände bildet, bestehen sie bei der Rasse 2 meist nur aus zwei Zellen. Auch die Einzelzellen unterscheiden sich voneinander, u. zw. sind die Zellen der Rasse 2 größer als die der Rasse 12. Ebenso zeigen die Kolonien der beiden Hefen wesentliche Unterschiede, wie aus Abb. 32, 33 und 34 ersichtlich ist.

## Spaltpilze.

Von den Spaltpilzen, die für die Brennerei von Bedeutung sind, ist vor allem der Kulturmilchsäurebacillus, *Bacillus Delbrücki*, zu nennen. Die Milchsäurebakterien sind in stände, die verschiedenen Zuckerarten in Milchsäure umzuwandeln. Nach E. KAISER beträgt die Ausbeute bei der Milchsäurefabrikation 60,9–95,3 % des Zuckers. Bei gewissen Sorten von Milchsäurebakterien soll sie sogar über 100 % betragen. Die Zahl der Milchsäurebakterien ist sehr groß. HENNEBERG unterscheidet Kulturmilchsäurebakterien, unschädliche wilde Milchsäurebakterien und schädliche wilde Milchsäurebakterien. Der Hauptvertreter der Kulturmilchsäurebakterien ist der erwähnte *Bacillus Delbrücki*. Das Wachstumsoptimum für ihn ist nach HENNEBERG 45°, das Minimum 18°. Die günstigste Säuerungstemperatur liegt bei 46–47°. Bei 33° ist



Abb. 242 Rasse 2 und 12 (Brennereihafen) in Strichkultur auf Würzegeatine, 50tägig. nat. Größe

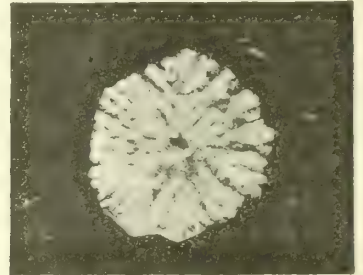


Abb. 243. Riesenkolonie auf Würzegeatine (Rasse 12), nat. Größe, 1½ Monat alt.

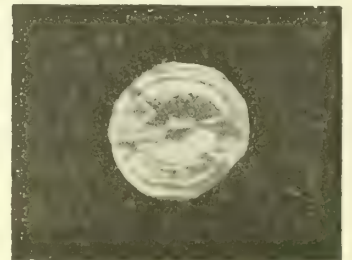


Abb. 244. Riesenkolonie auf Würzegeatine (Rasse 2), nat. Größe, 1½ Monat alt.

die Säuerung minimal, bei 26° findet keine mehr statt. Abgetötet werden die Bakterien durch trockene Wärme bei 93–96°, in Flüssigkeiten bei 68–72,5° in 1 Minute, bei 65° in 5 Minuten. Zu den unschädlichen Milchsäurebacillen zählt HENNEBERG den *Bacillus Beijerincki*, *Bacillus Märckeri* und die Kugelbakterien. Zu den schädlichen gehören eine Anzahl Milchsäurebakterien, die durch Erzeugung flüchtiger Säuren neben Milchsäure in stände sind, die Hefe zu schädigen. In gewissen Arten von Brennereibetrieben treten als Hefeschädlinge auch Buttersäurebakterien, Essigsäurebakterien und Butylalkoholbacillen auf. Über die verschiedenen Formen der Milchsäurebakterien s. Milchsäure.

## Hefebereitung.

Die Hefe, die in der Brennerei zur Verwendung kommt, wird nach zwei verschiedenen Methoden gezüchtet. Entweder durch Herstellung einer absoluten Reinzucht oder nach dem System der natürlichen Hefereinzucht. Das System der abso-

luten Reinzucht, das von HANSEN-Kopenhagen in den Brauereibetrieb eingeführt wurde und jetzt durch DELBRÜCK und LINDNER in verschiedenen Brennereigrößbetrieben sinngemäße Anwendung gefunden hat, beruht darauf, die Hefe aus einer einzelnen Zelle zu züchten und so zahlreiche Abkömmlinge einer einzigen Art zu erlangen. Die absolute Reinzucht ist also charakterisiert durch Heranzüchtung der Hefe aus einer Zelle, Verwendung steriler Würzen oder Mätschen und Ausschließung jeder Infektion bei der Weiterzucht (Ausführung s. Preßhefe).

Das von DELBRÜCK aufgestellte System der natürlichen Reinzucht (*Z. f. Spirit.* 1895, 117) beruht darauf, daß man durch verschiedene Hilfsmittel instande ist, aus einem Gemisch von verschiedenen Mikroorganismen eine speziell gewünschte Art heranzuzüchten, dadurch, daß man die für diese Art günstigsten Lebensbedingungen bietet und dieselbe hierdurch im Kampfe gegen die übrigen Mikroorganismen stärkt und unterstützt. Man ist durch dieses System in der Lage, infizierte Hefe zu reinigen. Die Anwendung desselben ist in der Brennerei umso leichter, als es sich hier darum handelt, der ohnedies kräftigsten Hefe zum Siege zu verhelfen. Meist erreicht man jedoch durch die natürliche Reinzucht nicht absolute Rassenreinheit, sondern man erhält mehrere gleichartige Hefearten.

Nach DELBRÜCK erfolgt die Sonderung der Rassen bei der natürlichen Reinzucht durch Unterdrückung der unter bestimmten Kulturverhältnissen schwächeren Rassen infolge der schnellen Entwicklung der stärkeren. Bei dieser Züchtung spielen eine wesentliche Rolle die Kulturverhältnisse; die Art, Konzentration und Zusammensetzung der Nährstoffe, Lüftung, Anhäufung von Umsatzstoffen, Temperatur, Belichtung, Anwesenheit von Reizstoffen oder Giften, Hemmung oder Förderung der Bewegung, ferner sind von großer Bedeutung hierbei die in Betracht kommenden Rasse-eigentümlichkeiten. Zu diesen gehören Wachstumsenergie, Gärkraft, Anpassungsvermögen, Fähigkeit besondere Verteidigungsgiftstoffe abzusondern, unverdauliche Nährstoffe durch Enzymwirkung abzubauen u. a.

Während man nach dem System der natürlichen Reinzucht in der Lage wäre, aus einem Gemisch verschiedener Hefen die kräftigste heranzuzüchten, geht man doch zweckmäßig in den Brennereien bereits von einer kräftigen Rasse aus und benutzt zu Anfang eine Reinzuchthefer, die man nach dem Gesetze der natürlichen Reinzucht weiterzüchtet. Hierbei sucht man die Hefe, der man den für ihre Entwicklung günstigsten Nährboden schafft, durch besondere Mittel gegen die ihr feindlich gesinnten Mikroorganismen zu schützen. Man sucht ihr zunächst ein Nährmedium zu bereiten, das möglichst frei von jeglichen fremden, ihr schädlichen Bakterien ist. Dies erreicht man durch Anwendung höherer Temperaturen bei der Bereitung des Nährmediums, die geeignet sind, die ev. in demselben vorhandenen Bakterien oder deren Keime zu töten oder mindestens derartig abzuschwächen, daß es der Hefe ein leichtes ist, durch ihre Lebenstätigkeit deren Entwicklung zu verhindern. Auch sucht man sie durch Einführung ihr günstig gesinnter Bakterien in ihrem Kampfe gegen die Schädlinge zu unterstützen. Diese Hefenfreunde sind die Kulturmilchsäurebakterien, die durch Bildung von Milchsäure einerseits das Aufkommen der säureempfindlichen Bakterien verhindern, andererseits aber durch Abbau der hochmolekularen Eiweißstoffe für die kräftige Ernährung der Hefe sorgen und dadurch diese für den Kampf um die Vorherrschaft geeigneter machen. Diese Wirkung der Milchsäurebakterien kann auch durch Zusatz technischer organischer und anorganischer Säuren erreicht werden. Hierzu eignen sich besonders Flußsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Milchsäure, Ameisensäure und Buttersäure. Auch Formalin kann in Verbindung mit anderen Säuren oder für sich allein hierzu

verwendet werden. Besonders starke Gifte für die Hefeschädlinge sind die Umsatzstoffe der Hefe selbst. So kann die starke Kohlensäureentwicklung das Aufkommen der Essigsäurebakterien, die stark luftbedürftig sind, verhindern. Andererseits ist der von der Hefe erzeugte Alkohol ein starkes Spaltpilzgift.

Man muß daher, wenn man die Hefe im Kampfe gegen Spaltpilze unterstützen will, ihr die Möglichkeit geben, viel Alkohol zu erzeugen. Dies erreicht man durch Herstellung einer konz. Hefemaische. Vor allem aber ist es Grundbedingung, für die Hefe ein Nährmedium zu bereiten, in dem sie alle zu ihrer Vermehrung und kräftigen Entwicklung nötigen Nährstoffe vorfindet und das dieselben in einem für sie günstigen Verhältnis enthält. Die Hefe braucht neben Kohlehydraten Eiweißstoffe und Salze, u. zw. kann sie als Nährstoffe nur diffusible Körper benutzen. Aus diesem Grunde muß die Stärke der Kartoffel, wenn sie der Hefe als Nahrung dienen soll, erst in Zucker verwandelt werden. Man verwendet daher in der Kartoffelbrennerei zur Herstellung des Nährmediums für die Hefe verzuckerte Kartoffelmaische. Die Kartoffelmaische ist aus Kartoffeln und Malz bereitet. Die Kartoffel enthält hauptsächlich Kohlehydrate, dagegen verhältnismäßig wenig stickstoffhaltige Bestandteile. Von letzteren enthält das Malz größere Mengen, die bei der Malzbereitung durch den Wachstumsprozeß abgebaut und in einen für die Hefenahrung günstigen Zustand übergeführt werden. Da die Gärkraft der Hefe nach M. HAYDUCKS Versuchen (*Z. f. Spirit.* 1889, 183) dem Eiweißgehalt der Hefe proportional ist, dieser aber mit der besseren Stickstoffernährung wächst, so ist die Herstellung einer möglichst stickstoffreichen Maische für die Hefezüchtung nötig. Aus diesen Gründen gibt man zur Maische, die zur Züchtung der Hefe dienen soll, noch eine besondere Menge Malz. Dieses Malz kann auch durch andere Stoffe, die den Stickstoff in für die Hefe leicht assimilierbarer Form enthalten, ersetzt werden; so z. B. durch Hefeextrakt oder durch sonstige Hefenährpräparate. Man darf jedoch die Hefe nicht übermäßig mit stickstoffhaltigen Substanzen ernähren, da sie sonst leicht einen physiologischen Zustand erreicht, den DELBRÜCK als „geil“ bezeichnet und der geeignet ist, eine in der Brennerei gefürchtete Form der Gärung, die Schaumgärung, hervorzurufen.

Die Herstellung der Hefenmaische geht folgendermaßen vor sich: Man entnimmt dem Vormaischbottich, nachdem die Hauptmaische zur Verzuckerung gestanden hat, eine bestimmte Menge süßer Maische, die man gewöhnlich durch Absieben oder durch Entschalungsapparate von den Trebern befreit. Diese Maische bringt man in ein besonderes Hefengefäß, dessen Größe gewöhnlich den zehnten Teil der Hauptmaische ausmacht. Diese Gefäße sind meist aus Holz hergestellt, u. zw. verwendet man am besten hierzu Pitch Pine-Holz. Des besseren Transportes wegen werden sie auf Rollkarren gesetzt. Die Hefenmaische wird entweder im Hefengefäße selbst bereitet oder in großen Betrieben in einem besonderen Hefenmaischartat, der einem kleinen Maischbottich ähnelt, wie aus der Abb. 245 ersichtlich ist.

Man entnimmt also dem Vormaischbottich nach der Verzuckerung der Hauptmaische eine bestimmte Menge, mischt fein zerquetschtes Malz hinzu und erwärmt die Masse auf ca.  $62\frac{1}{2}^{\circ}$ , um etwaige mit dem Malze in die Maische gelangte Mikroorganismen abzutöten. Bei dieser Temperatur läßt man die Hefenmaische 2 Stunden zur Pasteurisation und zur Verzuckerung der Malzstärke stehen. Dann kühlt man sie auf ca.  $55^{\circ}$  ab und leitet die Säuerung durch Impfen der Maische mit einer Reinkultur von Milchsäurebakterien ein. Auch hier wendet man das System der natürlichen Reinzucht an. Obwohl die günstigste Temperatur

für Entwicklung und Säuerung des *Bacillus Delbrücki* nach HENNINGER bei 41 bis 47° liegt, verwendet man im Interesse der Reinhaltung der Bakterien höhere Temperaturen. Denn unterhalb 50° liegt auch die Optimaltemperatur verschiedener wilder, der Hefe schädlicher Milchsäurebakterien, so daß bei dieser Temperatur niemals eine reine Säuerung erzielt würde. Man läßt daher in der Praxis die Maische zur Säuerung bei 50–56° 20–24 Stunden stehen und benutzt zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur sog. Wärmekammern.

Es sind dies kleine mit Rippenheizkörpern versehene Kammern. In vielen Betrieben, wo solche Wärmekammern nicht vorhanden sind, muß die Hefenmaische während der Säuerung ein- oder mehrere Male aufgewärmt werden. Hierbei darf die Temperatur der Maische jedoch nicht über 60° gesteigert werden, da sonst infolge

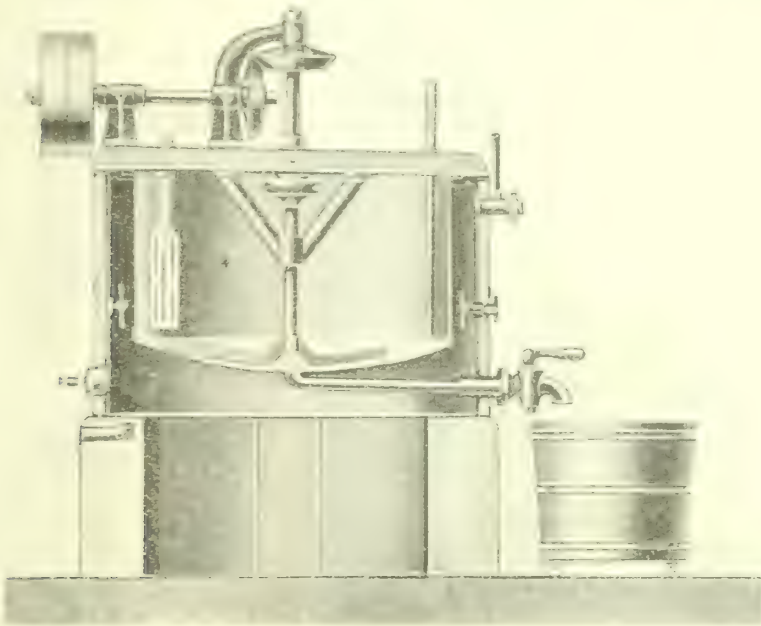


Abb. 245. Hefenmaischapparat von WAGENER, Cüstrin.

teilweiser oder vollständiger Abtötung der Milchsäurebakterien eine zu geringe Säurebildung stattfinden würde. Die Säurebildung ist abhängig von der Säuerungstemperatur, von der Bakterienart, von der Art der Nährstoffe und von der Aussaatmenge. Geht die Säuerung zu langsam vor sich, so erniedrigt man zweckmäßig die Temperatur, schreitet sie rasch vorwärts, so erhöht man sie. Man kann die Säurebildung auch befördern durch Zugabe einer größeren Impfmaischmenge und durch Umrühren während der Säuerung. Wenn der gewünschte Säuregrad erreicht ist (er soll 1,0–1,8° betragen), wird die Hefenmaische zwecks Abtötung der Milchsäurebakterien auf 70–75° erhitzt. Vorher entnimmt man zweckmäßig aus der Mitte zum Ansäuern einer neuen Hefenmaische eine bestimmte Menge (0,5 l pro 100 l Hefenmaische), diese muß entweder bei einer Temperatur von 50–56° aufbewahrt oder unter 20° abgekühlt werden. Nachdem die Maische zur Pasteurisation  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 70 bis 75° gestanden hat, wird sie auf die Abstelltemperatur abgekühlt. Dies geschieht mit Hilfe beweglicher Kühler, die in das Hefengut eingehängt und durch Maschinen-

kraft auf- und abbewegt werden (Abb. 246). Die Abstelltemperatur richtet sich nach der Temperatur der Hefenkammer und muß so gewählt werden, daß die Hefenmaische bis zu ihrer Verwendung die Temperatur von  $28\frac{1}{2}$ – $29^{\circ}$  annimmt und bis auf  $4-6^{\circ}$  Balling vergärt. Die Mutterhefe wird der Hefenmaische zweckmäßig bereits zugesetzt, wenn dieselbe auf  $30^{\circ}$  abgekühlt ist. Das erstmal verwendet man Reinzuchthefer, u. zw. pro 100 l Hefenmaische  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  kg. Dann nimmt man von der vergorenen Hefenmaische immer eine bestimmte Menge zum Anstellen der neuen ab. Man verwendet von dieser Hefe, die man als Mutterhefe bezeichnet,

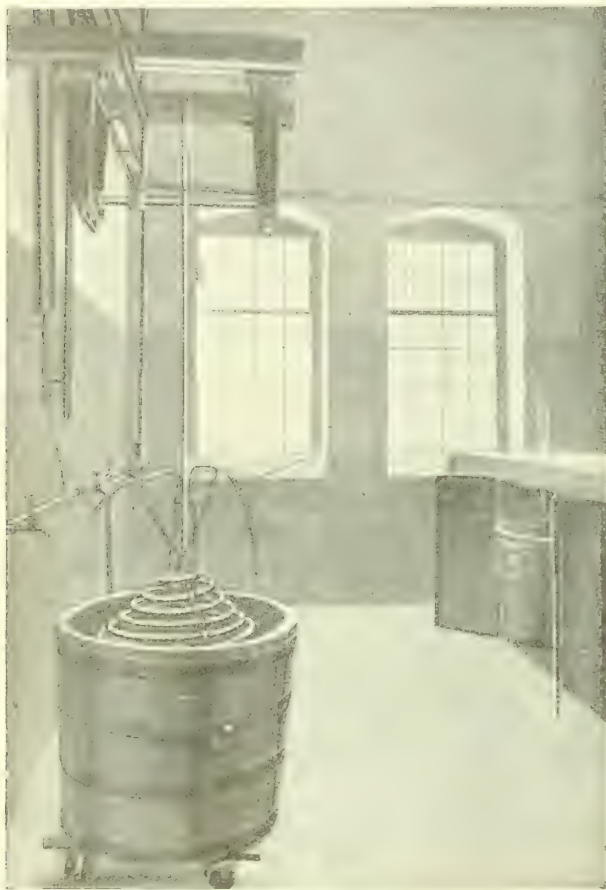


Abb. 246. Hefenkammer mit Hefengefäß und Wärmekammer.

pro 100 l Hefenmaische 10–20 l. Sofort nach dem Zusammenbringen von Hefe und Maische beginnt die Hefe, sich unter gleichzeitiger Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu vermehren. Aus der Hefenmaische, die anfangs unbeweglich dalag, beginnen Kohlensäurebläschen zu entweichen. Durch die Spaltung des Zuckers erhöht sich die Temperatur der Hefenmaische, wodurch wiederum die Vermehrungstätigkeit der Hefe gefördert wird. Dies geschieht jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, da die Hefe durch die Erzeugung von Alkohol ihrer Vermehrung selbst ein Ziel setzt. Nach Untersuchungen M. HAYDUCKS und RUBNERS findet bei einem Alkoholgehalte der Maische von ca. 5% keine Vermehrung der Hefe mehr statt. Die Hefe, die bis jetzt die Nährstoffe zum Aufbau neuer Zellsubstanz verwendete, verbraucht sie nun zu ihrem inneren Ausbau. Sie wird reif.

Die Maische kommt in starke Bewegung und wird um und um gewälzt. Mit dem Eintreten des Reifezustandes läßt die Bewegung der Maische wieder nach. Die reife Hefe wird nun zur Hauptmaische gegeben, u. zw. sobald diese beim Abkühlen die Temperatur von  $30^{\circ}$  erreicht hat. Vor dem Zusatze zur Hauptmaische muß auch durch mikroskopische Prüfung festgestellt werden, ob sich die Hefe während der Gärung rein erhalten hat. Einen ziemlich sicheren Anhalt hierfür gewährt auch die Untersuchung der vergorenen Hefenmaische auf die Säurezunahme während der Gärung. Haben sich keine saurebildenden Bakterien entwickelt, so hätte keine Vermehrung der Säure stattfinden dürfen, wenn nicht die Hefe selbst geringe Mengen Säure erzeugen würde und die Reaktion der Maische nicht auch durch den Kohlensäuregehalt beeinflusst würde. Man darf daher bei einer nur geringen Säurezunahme annehmen, daß keine Infektion der Maische stattgefunden hat. Die äußerste zulässige

Grenze der Säurezunahme ist 0,2%. Um eine Infektion der Hefenmaische zu verhüten, muß bei der Bereitung der Hefenmaische mit peinlichster Sorgfalt verfahren werden. Es muß stets eine gründliche Reinigung und Desinfektion der Gär- und Säuerungsgefäße erfolgen. Man erreicht dies durch Ausdämpfen der gereinigten Hefengefäße oder durch Behandeln mit Desinfektionsmitteln wie Atzkalk, Schwefelsäure, Formalin, Montanin, Keramyl etc.

### Verfahren der Hefenbereitung mittels technischer Säuren.

Man kann bei diesem Verfahren die 24stündige Säuerung durch Milchsäurebakterien und Peptonisation der Maische ausschalten und direkt nach der Verzuckerung und Pasteurisation eine entsprechende Menge Säure zur Hefenmaische geben und dann abkühlen. Verwendung können hierzu sowohl organische als auch anorganische Säuren finden. Recht gute Resultate liefert die technische Milchsäure. Auch Versuche mit teilweiseem Ersatz der technischen Milchsäure durch technische Buttersäure zeigten gute Erfolge. Ameisensäure hat sich hierfür ebenfalls als günstig erwiesen, doch verwendet man sie meist als Zusatz bei der bakteriellen Säuerung und gewöhnt durch langsame Steigerung die Hefe allmählich an sie.

Von den Mineralsäuren finden speziell die Schwefelsäure und die Flußsäure in Brennereibetrieben ausgedehnte Verwendung. Es bedeutete einen außerordentlichen Fortschritt für die Gärungsgewerbe, als ERFMONT vor ca. 30 Jahren feststellte, daß die Hefe imstande ist, sich an Gifte wie die Flußsäure wesentlich leichter als die anderen Mikroorganismen zu gewöhnen, und hierdurch ihre Verwendung im Brennereibetrieb ermöglichte. Das Flußsäureverfahren findet verschiedentlich im Auslande Anwendung und hat auch in Deutschland einige Anhänger.

Wesentlich größere Bedeutung aber hat für Deutschland das Schwefelsäureverfahren gewonnen. Die Anwendung der Schwefelsäure im Brennereibetriebe ist schon alt. Da die Säure jedoch häufig regellos zugesetzt wurde, so waren die Ergebnisse nicht selten sehr ungünstig, zumal, wie von M. HAYDICK (*Z. f. Spirit.* 1881, 341) festgestellt wurde, verhältnismäßig geringe Mengen freier Schwefelsäure genügen, um die Hefe abzutöten. Die Empfindlichkeit der Hefe gegen freie Mineralsäure ist auch von ihrem Ernährungs- und physiologischen Zustand abhängig. Eine guternährte Hefe vermag größere Mengen freier Schwefelsäure zu ertragen als eine schlecht ernährte. Ein Zusatz von Schwefelsäure zur Maische bedingt nicht immer das Vorhandensein freier Schwefelsäure in ihr, da die Maische stets größere oder kleinere Mengen organischer Salze enthält, deren organische Säuren durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Diese letzteren werden von der Hefe leicht vertragen, während sie für die Spaltpilze starke Gifte sind. Daher rührte es auch, daß beim empirischen Zusätze von Schwefelsäure häufig Erfolge mit Mißerfolgen wechselten. Selbst die ständige Zugabe der gleichen Menge Schwefelsäure konnte ganz verschiedene Resultate geben, da der Gehalt der Maischen an Salzen organischer Säuren von der Art der Rohmaterialien abhängig ist, daher außerordentlich schwankt und selbst bei gleichen Kartoffelsorten sehr differiert. Er ist natürlich auch wesentlich durch die Konzentration der Maische bedingt. Auf richtiger Erkenntnis dieser Tatsachen beruht das BUCHHEIMsche Verfahren (*D. R. P.* 123437). Es ist dadurch gekennzeichnet, daß zu den Maischen nur so viel Mineralsäure zugesetzt wird, als nötig ist, um die in der Maische vorhandenen Salze organischer Säuren zu zersetzen, so daß die Maische selbst keine freie Mineralsäure enthält. Als Kriterium, ob freie Mineralsäure in der Maische ist, dient nach BUCHHEIM die Methylviolettreaktion. Methylviolet hat

die Eigenschaft, durch Gegenwart von Mineralsäuren einen Farbumschlag in Grün zu erleiden, welcher durch organische Säuren nicht bewirkt wird.

Beim BAUERSchen Verfahren wird die zur Hefebereitung nötige Malzmenge durch einen unter Verflüssigung von untergärer Bierhefe gewonnenen Extrakt ersetzt. Man kann diesen Extrakt sowohl beim Milchsäureverfahren als auch beim Schwefelsäureverfahren verwenden. Das Patent BAUER, das älter ist als das Patent BÜCHTLER, sieht bereits die Verwendung der Schwefelsäure zur Hefebereitung vor. Die Hefenmaische wird aus süßer Kartoffelmaische bereitet, wobei je nach dem Stärkegehalte der Kartoffeln mehr oder weniger Extrakt zugegeben wird. Man verwendet bei Verarbeitung gesunder Kartoffeln bis zu 420 g pro 100 l Hefenmaische. Bei Verarbeitung fauler Kartoffeln ist es nötig, diese Menge bis auf das Doppelte zu erhöhen. Der Säuregehalt der Hefenmaische soll beim Milchsäureverfahren 1,6 bis 1,8–2,0°, beim Schwefelsäureverfahren 1,3–1,5°, betragen.

Außer dem BAUERSchen Hefeextrakt kommt noch ein Nährpräparat von KUES in den Handel, das ebenfalls als Ersatz des Malzes bei der Hefebereitung dienen kann.

### Reinigung infizierter Hefen.

Häufig, speziell bei Verarbeitung schlechter Rohmaterialien, kommt es vor, daß trotz der strikten Einhaltung der Regeln für die natürliche Reinzucht die Hefe mit der Zeit eine Infektion durch Spaltpilze erleidet und dadurch in ihrer Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Das zweckmäßigste ist dann, sie durch neue Reinzuchtheife zu ersetzen. Wenn dies nicht möglich ist, muß die Hefe einer Reinigung oder Reinigungsgärung unterworfen werden. Hierzu verwendet man technische Säuren. Am besten eignen sich hierfür nach HENNEBERG (Einfluß von 12 Säurearten, Alkohol, Formaldehyd und Natronlauge auf infizierte Brennerhefen und Preßhefen, *Z. f. Spirit.* 1906, 443) Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure. Für die Praxis kommt wegen der verhältnismäßig günstigen Wirkung und ihres billigen Preises hauptsächlich Schwefelsäure in Betracht. HENNEBERG verwendete bei seinen Versuchen 0,5–1,3% ige Schwefelsäure. Bei keinem der Versuche wurde die Kulturhefe vollkommen abgetötet, wogegen die die Hefe infizierenden Bakterien vollkommen vernichtet wurden. In der Praxis genügt es meist, wenn man in der zu reinigenden Hefenmaische (Mutterhefe) einen Säuregrad von 2,0 durch Zusatz von Schwefelsäure herstellt und diese nach 1–2 Stunden zur Hefenmaische gibt.

### e) Gärung der Maische.

Die Hefe wird zur Hauptmaische im Vormaischbottich bei einer Temperatur von 30° gegeben, dann wird die Maische möglichst rasch auf die Abstelltemperatur heruntergekühlt. Die Wahl der letzteren ist abhängig von der Außentemperatur, von der Temperatur des Gärtraumes, der Konzentration der Maische, der Menge der Anstellhefe, der Größe der Bottiche und der Zeit, innerhalb welcher die Maische vergoren werden soll. Früher pflegte man verhältnismäßig warme Abstelltemperaturen zu benutzen und die Maische, wenn sie sich auf 29–30° erwärmt hatte, teils durch stehende, teils durch bewegliche Kühlschlangen zu kühlen. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Maische wurde am häufigsten die auf- und niedergehende Bewegung benutzt.

Die Gärung der Maische, bei der die Spaltung des Zuckers durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure bewirkt wird, zerfällt in 3 merklich voneinander unterscheidbare Abschnitte, die Angärung, Hauptgärung und Nachgärung. Jede der ein-

zelen Perioden kann durch die Arbeitsweise verlängert oder verkürzt werden. Im allgemeinen gibt man der kühleren Abstelltemperatur den Vorzug. Hierdurch erhält man eine ziemlich langsame Angärung, mittlere Hauptgärung und kurze Nachgärung. Die zur Maische gegebene Hefemenge wurde zur Spaltung des in dieser vorhandenen Zuckers ziemlich lange Zeit benötigen, wenn nicht während der Gärung — hauptsächlich während der Angärung — eine Hefevermehrung stattfinden würde. Die bei der Zuckerspaltung auftretende Erwärmung begünstigt wiederum die Gartätigkeit und Vermehrungsenergie der Hefe, so daß diese durch Vermehrung ihrer Art und durch die Wärmeerhöhung sich in ihrer Leistung immer mehr steigert bis zu dem Moment, in welchem die höchste Leistung in der Zeiteinheit erreicht wird. Dann findet wieder ein Nachlassen der Gärung statt.

Die Hefevermehrung kommt verhältnismäßig rasch zum Stillstand, u. zw. umso früher, je höher die Abstelltemperatur war. In letzterem Falle wird die Alkohol-

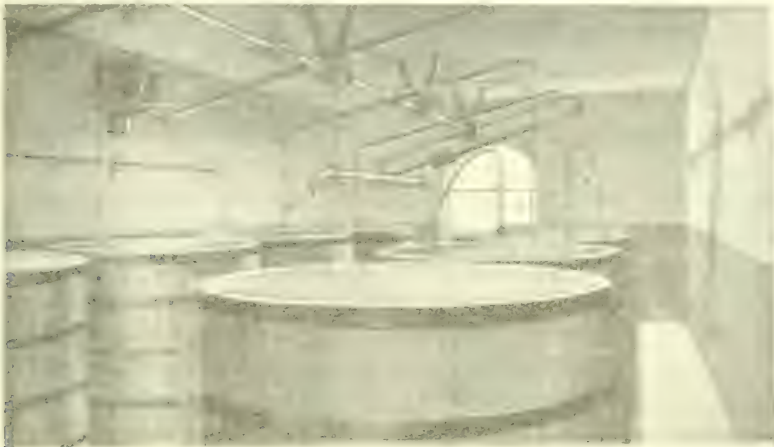


Abb. 247.

menge, bei der die Hefe das Wachstum einstellt, früher erreicht. Die Hefevermehrung, die während der Gärung in der Hauptmaische eintritt, ist recht beträchtlich. nach HAWKINS (*Z. f. Spirit* 1880, 175) vermehrt sie sich im Verhältnis 1:13. Dieses Verhältnis ist jedoch in hohem Maße von der Aussaatmenge abhängig.

Zur Zeit der Maischraumsteuer bereitete man die Maischen so konzentriert wie möglich, um eine recht große Alkoholmenge vom Bottichraum zu erhalten. Maischen mit einem Extraktgehalte von 24° Balling und darüber waren damals keine Seltenheiten. Diese Maischen waren, trotzdem sie meist entschalt wurden, sehr zähflüssig, so daß die bei der Spaltung des Zuckers entstehende Kohlensäure nur sehr schwer entweichen konnte. Hierdurch wurde ein Aufblähen der Maische bewirkt, so daß es nötig war, einen hohen Steigraum zu lassen, wenn nicht durch Überlaufen der Maische Verluste entstehen sollten. Es war aber dann nicht möglich, den Maischraum vollständig auszunutzen. Man versuchte daher, der Kohlensäure das Entweichen zu erleichtern, um die Bottiche mehr befüllen zu können. Um dies zu erreichen waren die mannigfaltigsten Arten von Spindel- oder Rührvorrichtungen verwendet. Meist war Bewegung und Kühlung vereinigt. Dies hatte eine wesentlich bessere Ausnutzung des Kühlraumes zur Folge. Die Rühr- oder Spindelvorrichtungen wurden sehr durch die Kohlensäure selbst, trotz ihrer Mischkraft in Flüssigkeiten, in die Bewegung nicht nur am Tage, sondern auch nachts tätig war, so daß man nicht am Dampf zu sparen, eine kleine Nachschöpfmaschine, deren Abdampf zum Heizen der Hefewarmekammer verwendet wurde. Die am Kühlraum gebrauchte bewegliche Kühlung war diejenige, bei welcher die Kühlschlange senkrecht auf- und abwärts bewegt wurde. Die Bewegung konnte durch ein schraubenartiges Übersetzungs-Verständelwerkzeug, Abb. 247, oder durch eine Handpumpe, in der ein Hebelarm angebracht ist, betrieben wird.

An Stelle der schraubenförmigen Welle konnte auch ein Antrieb durch Ketten oder Drähte benutzt werden. Die bewegliche Kühlung wurde meist 10–15 mal und Abwärtsbewegungen in der Minute von 100 bis 150 mal ausgeführt. Die Hebelpumpe war abhängig von der Höhe der Bottiche. Sie mußte jedoch so geregelt werden, daß die Kühlschlange nicht heraus aus-

der Maische herantrat. Kühlung war meist nur während der Hauptgärung nötig. In der Nachgärung konnte man die Kühler aus der Maische entfernen. Man setzte dann statt ihrer sog. Rührhölzer oder Rührscheiben ein. Über den Wert der beweglichen Bottichkühlung war man verschiedener Ansicht. Zur Zeit des Maischraumsteuergesetzes war sie entschieden ein Vorteil für den Brennereibetrieb, da neben der Raumersparnis, die hierdurch erzielt wurde, die Kühlwirkung eine sehr intensive war. Durch die schnellere Entfernung der Kohlensäure wurde auch die Leistungsfähigkeit der Hefe erhöht. Die Mehrausbeute wurde auf 0,58–0,85% vom Maischraume berechnet. Die dicken Maischen von damals erwärmten sich auch viel mehr als die heutigen Dünnmaischen und hatten daher die Kühlung viel notwendiger. Die Temperaturerhöhung während der Gärung beträgt nach MAIRCKER-DEIBERCK für Maischen von 20° Balling 18°, 17,5° Balling 16°, 15° Balling 14°, 12½° Balling 12°. Maischen von 25° Balling, wie sie damals häufig verarbeitet wurden, hätten daher zur Kühlung mit stehenden Kühlern sehr viel mehr Wasser benötigt als mit beweglichen Kühlern. Den Vorteilen der beweglichen Kühlung standen aber auch sehr große Nachteile gegenüber. Durch die Bewegung wurden die Verdunstungsverluste, die ohnedies schon recht bedeutend sind, ganz wesentlich gesteigert, sie wurden aber durch den Vorteil der Maischraumsteuersparnis meist nicht nur ausgeglichen, sondern es resultierte häufig noch ein Gewinn.

Mit dem Aufheben der Maischraumsteuer wurde es zwecklos, hochkonzentrierte Maischen herzustellen und die Maischen während der Gärung zu bewegen, denn den Verlusten stand kein Gewinn mehr gegenüber. So kam es, daß man jetzt die Maischen nicht mehr bewegt. Dagegen ist die Kühlung in vielen Fällen auch heute noch notwendig, doch nicht mehr so intensiv, so daß man mit stillliegenden Kühlschlangen auskommen kann.

Kühlung ist nur während der Hauptgärung nötig, während dieser ist aber die Bewegung der Maische durch die Gärung selbst eine so intensive, daß eine Bewegung des Kühlers nicht erforderlich ist, zumal infolge des hohen Steigraumes, den man jetzt anwenden kann, ein Überlaufen der Maische nicht befürchtet zu werden braucht. Bei Verarbeitung von Dünnmaischen kann man die Maische im Vormaischbottich so weit herunterkühlen, daß eine Kühlung während der Gärung überhaupt nicht notwendig ist. Die Temperatur von 28–29° soll jedenfalls nicht überschritten werden, da sonst die Hefe geschwächt und die Entwicklung der Hefeschädlinge begünstigt wird. Auch die Verdunstungsverluste werden durch Anwendung hoher Gärttemperaturen wesentlich erhöht. Die Gärung der Maischen dauerte früher 72–96 Stunden. Die 96stündige Gärung wurde bei sehr konz. Maischen angewendet. Über den Wert derselben gehen die Ansichten auseinander. Die Vergärung wurde allerdings dadurch meist gefördert, aber der Alkoholgehalt der Maische war am 4. Tage gewöhnlich infolge der Verdunstungsverluste geringer als am 3. Tage. Es war nötig, am 3. und 4. Tage die Maische zu bedecken, um übermäßige Verdunstungsverluste zu vermeiden. Hierzu war das Einholen der steueramtlichen Erlaubnis notwendig. Für die jetzt in den Brennereien zur Verarbeitung kommenden Dünnmaischen ist eine 3tägige Gärung absolut ausreichend; 4tägige Gärung würde einen Verlust bedeuten. Bei warmer Anstelltemperatur kann man sogar gut mit 2tägiger Gärung auskommen. Um die Verdunstungsverluste auf ein Minimum zu beschränken, bedeckt man jetzt die Gärbottiche mit Deckeln oder benutzt vollkommen geschlossene Gärbottiche. Auch verwendet man aus diesem Grunde für eine Maische 2 Bottiche und für 2 Maischen 3 Bottiche. Hierdurch erhält man zwar eine größere Oberfläche der Maische und dadurch eine Steigerung der Verdunstung, aber andererseits wird der Steigraum im Gärbottich wesentlich erhöht, wodurch die aus der warmen Maische aufsteigenden Alkoholdämpfe Gelegenheit zur Abkühlung finden und größtenteils wieder in den Gärbottich zurückfallen. Ein Bedecken der Bottiche trägt weiter zur Verhütung der Verdunstung bei.

An Stelle von Holz- und Metalldeckeln verwendet man auch besondere Bottichabdeckungen. Abb. 248 zeigt eine solche der Firma STRAUCH und SCHMIDT in Neiß.

Um den Bottich 1, Zeichnung A und B, welcher die Gärflüssigkeit aufnimmt, ist oben ringsherum die Wasserrinne 2 angebracht. In diese taucht der Deckel 3 mit seinem nach unten gebogenen Rande ein. Durch Wasser, welches in die Rinne eingefüllt wird, ist der Luftzutritt in das Innere des Bottichs abgeschlossen.

Auf dem Deckel 3 ist der Kranz 4 angeordnet, welcher dazu dient, Kühlwasser dort festzuhalten. Ferner ist die Kühlschlange 5 unter dem Deckel 3 angebracht. Sie ist so hoch gelagert, daß sie dicht

unter dem Flüssigkeitsspiegel sitzt. Da gekühlte Flüssigkeit schwerer wird und infolgedessen nach unten sinkt, wird wärmeren Schichten Platz gemacht. Dadurch und durch die Gärung entsteht eine Bewegung in der Maische, welche die bisher üblichen mechanischen Bewegungsvorrichtungen überflüssig macht.

Durch Rohr 6 tritt das Kühlwasser in die Schlange und ergießt sich durch Rohr 7 auf den Deckel 3. Durch Rohr 8 fließt das Kühlwasser ab, sobald es eine gewisse Höhe am Kranz 4 erreicht hat. Deckel 3 bleibt daher stets mit Kühlwasser bedeckt, kann aber durch Hahn 9 entleert werden. Durch die Kühlung des Deckels 3 wird der in den Gärungsraum enthaltene Alkohol zum größten Teil kondensiert und in die Maische zurückgeführt.

Der in die Rinne eintauchende Rand ist mit Löchern versehen, durch welche die Gärungsraum verteilt, in das Sperrwasser treten, um dort ausgewaschen zu werden. Das nach in den Gärungsraum enthaltene Alkohol wird durch diese Auswaschung zurückgewonnen.

Rinne 2 ist mit einem Überlauf 10 versehen, durch welchen das durch die austretenden Gase verdrängte Wasser abfließen kann. Sobald die Hefung einige Stunden angehalten hat, wird dieser Überlauf durch den darin befindlichen Hahn geschlossen. Ferner sitzt an der Rinne das mit einem Hahn versehene Rohr 11, durch welches nach beendeter Gärung das alkoholhaltige Wasser in die Maischleitung 12 abgeführt wird, um mit der Maische zusammen abdestilliert zu werden.

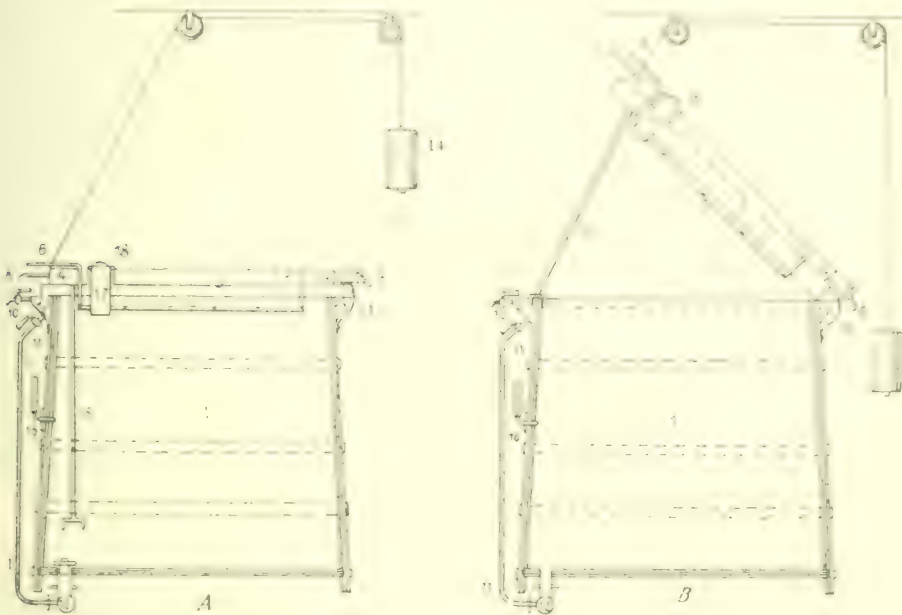


Abb. 248

Bei kleinen Bottichen wird der Deckel 3 mit 2 Handgriffen versehen, um ihn vom Bottich 1 abheben zu können. Bei größeren Bottichen ist er durch 2 Charniere 13 mit dem Bottich 1 und mittels eines Drahtseiles, welches über Klobenräder läuft, mit dem Gewicht 14 verbunden. Durch diese Vorrichtung läßt sich der Deckel 3 samt der Kühlschlange leicht und ohne Kräfteanwendung hochheben und in die aus Abb. B ersichtliche Stellung bringen. Bottich 1, Deckel 3 und Kühlschlange 5 liegen nun frei und lassen sich bequem reinigen. Um bei dieser Arbeit den Deckel 3 in der gewünschten Lage sicher festzuhalten, ist die bewegliche Stütze 15 angeordnet. Bei geschlossener Abdeckung hängt diese Stütze im Innern des Bottichs.

Zur Beobachtung der Temperatur der Gärflüssigkeit ist seitlich am Bottich das Thermometer 16 angebracht. Um bei geschlossenem Bottich jederzeit die Gärflüssigkeit kontrollieren zu können oder Maische oder Wasser nachzufüllen, oder den Bottich durch Dampf zu sterilisieren, ist auf dem Deckel 3 der Stützen 17 angebracht. Er reicht bis in die Gärflüssigkeit und ist durch eine Kappe 18 überdeckt. Durch das auf dem Deckel stehende Kühlwasser wird diese Kappe und der Stützen 17 luftdicht abgeschlossen.

Bei Neueinrichtungen von Brennerereien benutzt man meist geschlossene Gärbottiche aus Eisen, die gewöhnlich mit einer Kohlensäurewäsche in Verbindung stehen. Durch letztere soll der von der Kohlensäure mitterrissene Alkohol gewonnen werden. Man benutzt meist größere Bottichdimensionen und verwendet jetzt einen großen Bottich, wo früher 2, 3 und 4 kleinere üblich waren. Große Bottiche sind unverhältnismäßig billiger als kleine für denselben Fassungsraum und gewähren eine bequemere und sicherere Regelung der Gärtemperatur.

## Äthylalkohol.

Abb. 249 stellt einen geschlossenen Gärbottich der BROMBERGER SCHLEPPSCHIFFFAHRTSGESELLSCHAFT im Querschnitt dar.

Wie ersichtlich, trägt das vollkommen geschlossene, ohne Nietung hergestellte, auf eisernen Füßen ruhende Gärgefäß auf dem Deckel die verhältnismäßig kleine Kohlensäurewäsche, in

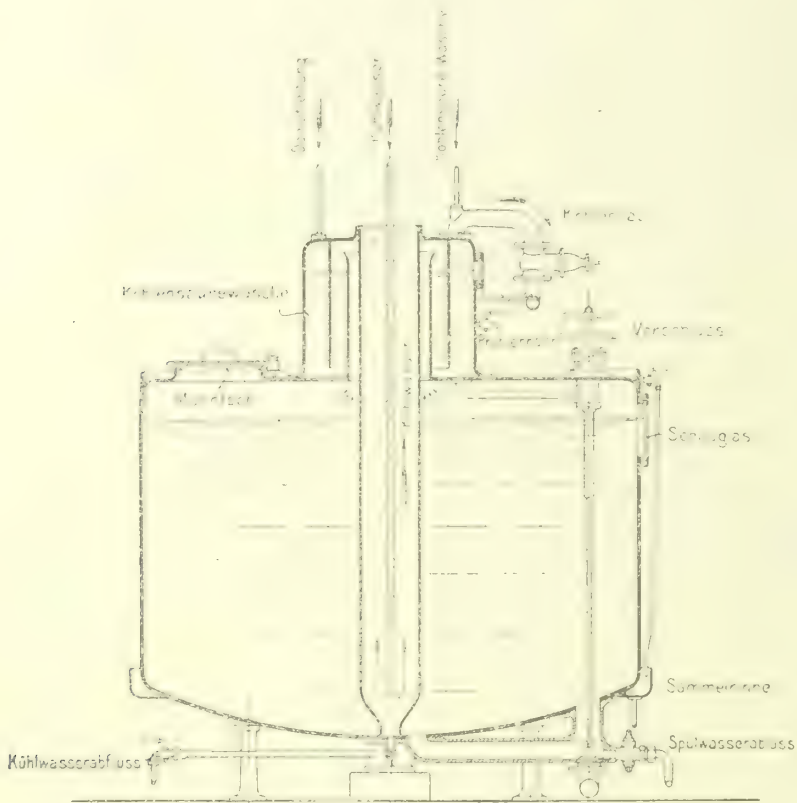


Abb. 249.

welcher die während der Gärung aus der Maische aufsteigende Kohlensäure unter Luftabschluß durch eine entsprechend große Wassermenge hindurchstreichen muß, so daß der mitgerissene Alkohol zurückgehalten wird. Die Kohlensäure strömt durch den gezeichneten Krümmerstutzen ab und wird in geschlossener Leitung zur beliebigen Verwendung oder Ausströmung ins Freie weitergeführt, während das alkoholhaltige Trennungswasser zwangsweise dem Bottichinhalt zugeführt wird und zu-

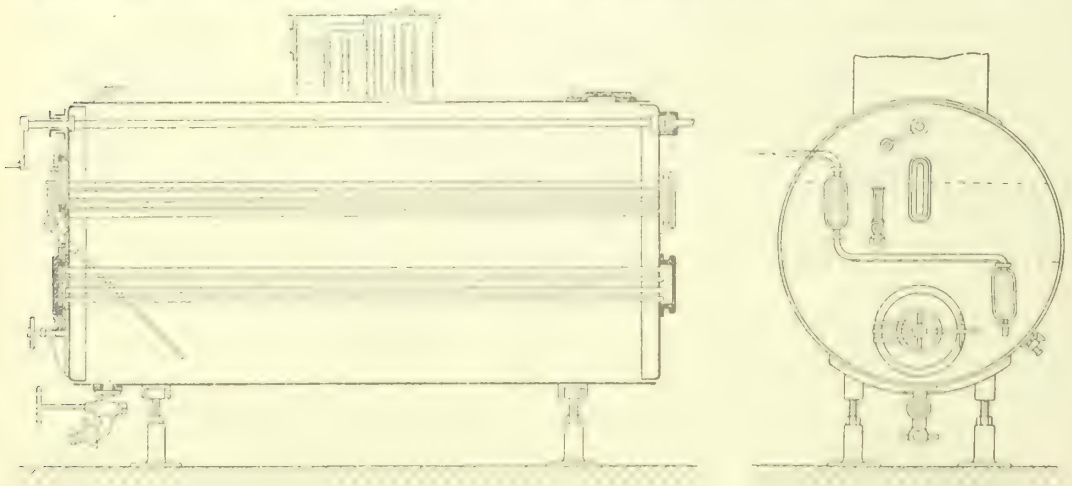


Abb. 250 u. 251. Liegender Gärbottich. A. WAGENER, Cüstrin-Neustadt.

sammen mit der Maische zur Destillation führen. Das geschieht durch eine allseitig wirkende Abflaßvorrichtung.

Eine weitere wesentliche Besonderheit des Bottichs bildet die Temperaturregelung der Maische durch Außenberieselung, welche in nachstehender Weise erfolgt.

Das Kühlwasser wird durch ein Rohr oder einen Schlauch ins Innere des den ganzen Bottich sowie die Kohlensäurewäsche in der Mitte durchdringenden weiten Kühlrohres eingeletet, füllt dasselbe an, tritt am oberen Ende aus, berieselt die Wandungen der Kohlensäurewäsche, sammelt sich Schicht auf dem Bottichdeckel an, um schließlich über den vorstehenden Rand hinweg allseitig die Bottichwandungen zu berieseln und sich in der den Bottich am Boden umgebenden Rinne anzusammeln, von wo es an passender Stelle weitergeleitet werden kann.

Der Boden der Bottiche ist gewölbt bzw. besitzt nach dem Abflaßventil hin bedeutendes Gefälle, um das leichte Ablassen der Maische und des Spülwassers zu bewirken. Für das letztere ist ein besonderer Abflaßhahn vorgesehen. Das Maischventil befindet sich nicht in der Mitte, sondern an der vorderen Seite der Bottiche, wodurch die leichte Zugänglichkeit der Maischleitung gewährleistet wird. Zum Befüllen und Reinigen der Bottiche mittels Ausspritzens dienen zwei reichlich bemessene Mannlöcher mit luftdichtem Deckelverschluß, welche so angeordnet sind, daß man von außen jede Bottichhälfte für sich leicht erreichen kann.

Auch für die Kohlensäurewäsche ist eine besondere Dampfzuführung vorgesehen, durch welche man mittels Dampfes das Waschwasser in den Bottich treiben kann, wobei eine sorgfältige Ausspülung des Wäscheinnern erfolgt. Hinterher kann man dann noch Kohlensäurewäsche und Bottich ausdämpfen.

Jeder Bottich ist mit zwei Schaugläsern zur Erkennung des Flüssigkeitsstandes der Maische und des Waschwassers sowie einer Öffnung für das Einsetzen eines Thermometers versehen. Zur Entnahme

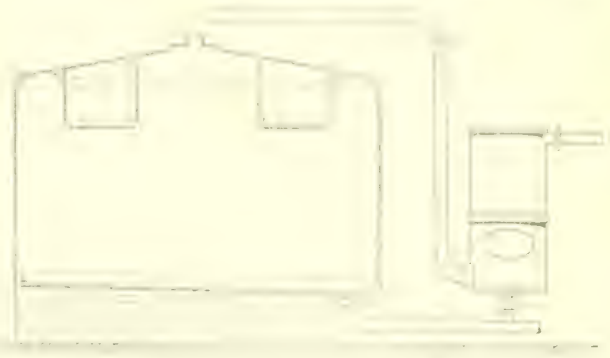


Abb. 249

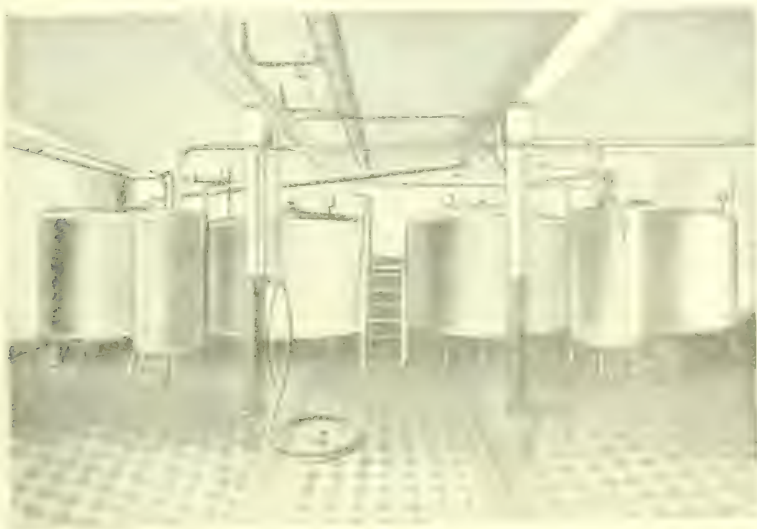


Abb. 250

von Waschwasser spricht zugleich die Entnahme der Alkoholgewinne. Derselben dient zur Herstellung der Kohlensäurewäsche. Das Kühlwasser im Innern des Bottichs kann durch eine besondere Abflaßleitung mit Absperrhahn abgelassen werden.

Die Abb. 250 und 251 zeigen die Seitenansicht und Vorderansicht eines liegenden Gärbottichs der Firma WÄHNER, Chemnitz. Die Kohlensäurewäsche ist ebenfalls oben auf dem Bottich angebracht. Die Kühlflüssigkeit durch das Innere Kühlrohr leitet. Im unteren Theile des Bottichs der BROMBERGER SCHLEPPSCHIFFFAHRZEUGE (Abb. 251).

### Äthylalkohol.

Abb. 252 stellt den hermetisch geschlossenen Gärbottich der HALLESCHEN MASCHINENFABRIK in Verbindung mit einem daneben stehenden Alkoholfänger dar. Das Gemisch von Gasen geht durch ein Rohr nach dem unteren Teile des Apparates, in dem sich Wasser befindet, durchstreicht dasselbe und gibt den größten Teil des mitgeführten Alkohols an das Wasser ab. Die Kohlensäure mit den noch etwa beigemischten Alkoholteilen wird hierauf im Oberteile des Apparates, welcher ebenfalls mit Wasser gefüllt ist, einer nochmaligen Waschung unterzogen, die Alkoholreste lösen sich in dem Wasser, während die Kohlensäure oben abzieht. Das alkoholhaltige Wasser wird nach dem Maischablaßrohr des Gärbottichs abgelassen, um mit der reifen Maische zusammen abgebrannt zu werden.

Die Reinigung des Bottichs wird ausgeführt, indem man ihn nach der Entleerung mit Wasser auspreßt und dann ausdampft.

Abb. 253 stellt einen Gärraum mit geschlossenen Bottichen des SCHWELMER EISENWERKES MÜLLER & COMP. dar.

### 3. Kornbrennerei.

Die Kornbrennerei ist nächst der Branntweingewinnung aus Wein wohl die älteste Art der Alkoholerzeugung. Ihre ersten Anfänge reichen bis in das 15. Jahrhundert zurück. Sie dient fast ausschließlich der Erzeugung von Edel-Branntwein, während die Kartoffelbrännerei, die speziell in Deutschland im letzten Jahrhundert die Kornbrennerei weit überflügelt hat, hauptsächlich der Spiritusfabrikation dient. Für Erzeugung des Spiritus für technische Zwecke kommt die Kornbrennerei nicht in Betracht, da die verwendeten Rohmaterialien hierfür zu teuer sind. Man benutzt als solche meist Roggen, Weizen, Gerste und Hafer, u. zw. teils in Form von Malz, teils als Rohkorn. Doch überwiegen Roggen und Gerste, während der Weizen gewöhnlich nur zur Herstellung bestimmter Spezialbranntweine dient. Zur Verzuckerung der Stärke dient teils Malzdiastase, teils Pilzdiastase. Als Lieferanten der Malzdiastase benutzt man Darrmalz, in einzelnen Betrieben jedoch auch Grünmalz. Das Darrmalz dient hierbei nicht nur als Diastaselieferant, sondern soll auch den Branntweingeschmack günstig beeinflussen. Der Kornbranntwein wird teils in Dickmaishebrennereien, teils in Hefenfabriken nach dem Wiener Verfahren (s. Preßhefe) erzeugt. Für den Dickmaisbetrieb verwendet man am besten möglichst vollkörnige stärkereiche Roggensorten (s. Rohmaterialien). Sie müssen vor dem Gebrauch einer gründlichen Reinigung mittels Putzmaschinen unterzogen werden, da sie häufig sehr verunreinigt sind und der ihnen anhaftende Staub große Mengen Bakterien und Pilzsporen enthält. Die Zerkleinerung der Rohmaterialien wird mit Steinmühlen oder Walzenstühlen erreicht. Je feiner sie ausgeführt wird, desto leichter erfolgt die Aufschließung. Das in der Brennerei verwendete Darrmalz wird ebenso wie das Grünmalz aus kleinkörnigen, meist russischen Gersten hergestellt. Besonderer Wert muß hierbei auf die Anwendung niedriger Darrtemperaturen zur Schonung der Diastase gelegt werden. Man verwendet zur Bereitung des Darrmalzes nicht Langmalz sondern Kurzmalz, welches meist nicht in den Brennereien hergestellt, sondern aus Spezialfabriken für Brennereidarrmalz bezogen wird. Bei seinem Einkauf ist besonders darauf zu achten, daß das Malz einen hohen Extraktgehalt besitzt und nicht zu wasserreich ist. Der Extraktgehalt der Brennereimalze schwankt zwischen 60 und 75%, der Wassergehalt zwischen 4 und 10%. Ein gutes Darrmalz soll möglichst nicht über 6% Wasser und einen Extraktgehalt von 68—70% zeigen. Zur oberflächlichen Beurteilung der diastatischen Kraft kann die Länge des Blattkeimes dienen, welche möglichst die volle Kornlänge haben soll. Bei einem guten Brennmalze müssen mindestens 50% der Körner Blattkeime von voller Kornlänge und die restierenden 50% möglichst solche von zwei Drittel Kornlänge besitzen. Für die Alkoholausbeute kann die Auflösung des Malzes Anhaltspunkte geben.

Zu diesem Zwecke zerschneidet man mit dem Malzschneider (Abb. 254) 50 Körner und stellt fest, wieviel Prozent vollkommen aufgelöst, also mehlig sind, ferner wieviel ganz und wieviel halbglasig. Je weniger ganz- und halbglasige Körner das Malz enthält, desto besser ist es.

Untersuchungsergebnisse von Brennmalzen aus dem Laboratorium der Versuchsanstalt des Vereins der Kornbrennereibesitzer und Preßhefefabrikanten

## Wassergehalt

Wasser	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910
4–6% . . . . .	0	6,2	7,1	10,4	12,9	9,3	8,5	6,6	9,8	12,2	
6–8% . . . . .	34,6	34,3	33,0	30,8	32,3	46,8	37,8	40,0	39,2	42,1	
über 8% . . . . .	65,4	59,5	59,9	57,8	54,8	43,9	53,7	53,4	51,0	52,7	

## Extraktgehalt:

Extrakt	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910
unter 60% . . . . .	3,8	15,6	21,4	7,1	10,3	25,0	15,5	10,0	7,8	0,0	
60–65% . . . . .	57,6	31,2	20,5	67,8	70,9	68,7	68,9	80,0	78,4	52,6	
65–70% . . . . .	34,6	50,6	15,7	28,2	10,8	6,3	13,8	3,0	13,8	42,6	
70–75% . . . . .	4,0	3,2	2,4	1,9	0,0	0,0	1,8	5,0	0,0	4,8	

Die diastatische Kraft eines Brennereimalzes soll, nach LINTNER bestimmt, möglichst 100 oder darüber betragen.

Zur Maischbereitung ist vor allem eine möglichst feine Zerkleinerung der Rohmaterialien erforderlich. Obwohl die Verkleisterungstemperatur der Roggen-, Weizen- und Gerstenstärke wesentlich höher liegt als die der Kartoffelstärke, so werden diese Stärkearten, vor allem die Roggenstärke, doch auch bei niedrigerer Temperatur durch Diastase verzuckert; nur ist eine längere Einwirkung derselben notwendig, weshalb man die Maischen meist eine Stunde und darüber zur Verzuckerung stehen läßt.

a) Maischbereitung. Sie kann auf verschiedene Arten vorgenommen werden. Entweder verkleistert man die Stärke oder läßt die Diastase bei höherer Temperatur auf die unverkleisterte Stärke einwirken. Die Verkleisterung kann durch Erhitzen auf 75° oder durch Dampfdruck erreicht werden. Soll die Stärke nicht verkleistert werden, so legt man zweckmäßig am Abend vorher den Roggen mit Wasser ein. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß dem Roggen stets Milchsäurebakterien und Buttersäurebakterien resp. die Sporen der letzteren in größerer Menge anhaften. Ist das Wasser zu warm, so wird ihre Entwicklung begünstigt und es tritt Milchsäure- oder Buttersäureinfektion resp. Gärung ein. Dies ist für die alkoholische Gärung mit großen Gefahren verbunden, da Buttersäurebakterien und solche Milchsäurebakterien starke Hefeschädlinge sind. Es muß daher stets zum Einteigen möglichst kaltes Wasser verwendet werden. An warmen Sommertagen, an welchen eine starke Erwärmung der eingeteigten Masse zu erwarten ist, empfiehlt man zweckmäßig das Einteigen.

Immer aber gibt man, um das Aufkommen der Hefeschädlinge zu erschweren, etwas Schwefelsäure hinzu. Die in der Kornbrennerei zur Maischbereitung meist verwendeten Vormaischbottiche sind fast überall eingerichtet wie die der Kartoffelbrennereien, eine Auslassglocke fehlt natürlich in den Hefebottichen, in welchen das Rohmaterial nicht mit Dampfdruck aufgeschlossen wird. Dagegen ist eine Dampfzuführung zum Erwärmen des Wassers oder der Maische vorhanden. Häufig ist auch die Kühlentlange mit Dampfumschluß versehen, so daß sie zum Abkühlen und zum Aufwärmen dienen kann. Zuweilen sind zum Einteigen besondere Gefäße vorhanden. Die einfachste Methode der Maischbereitung ist folgende: Man gibt zu der am Tage vorher mit Wasser eingeweichten Roggenmenge das Maischewasser und erwärmt langsam auf die Versuchswärmetemperatur auf. Die Verzeuckerungstemperatur wählt man in diesen Fällen zweckmäßig nicht zu niedrig. Sie richtet sich nach der Malzmenge, die verwendet werden soll. Ist letztere des Branntweingeschmackes

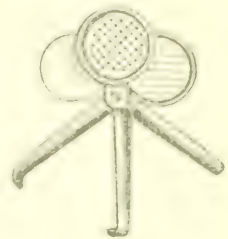


ABB. 271.  
GROßBECKERS  
Forschungs-Apparat

Wenn reichlich bemessen, so kann man auch die Verzuckerungstemperatur höher wählen. Dementsprechend schwankt sie zwischen 62,5 und 65,5°. Die Malzmenge differiert zwischen 8 und 30%. Man wärmt die Maische auf die Verzuckerungstemperatur und läßt sie hierbei 1–2 Stunden zur Verzuckerung und Pasteurisation stehen.

Soll nicht am Tage vorher eingeteigt werden, so wärmt man das Wasser im Vormaischbottich auf ca. 50° an, gibt Roggen und Malzschrot gleichzeitig zu und wärmt dann langsam auf die Verzuckerungstemperatur auf. Häufig hält man auch  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde lang bei 40–50°, um die Peptonisation der Eiweißstoffe zu fördern.

Will man mit geringen Malzmengen arbeiten, so ist es zweckmäßig, die Diastase des Roggens, der nach WINDISCH und JETTER größere Mengen davon enthält, auszunutzen. Man wärmt dann den Roggen mit einer geringen Menge Malz und Wasser auf ca. 68–70° auf und läßt zur Verflüssigung und Verzuckerung ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen. Dann kühlt man auf 60° ab, gibt die Hauptmenge des Malzes zu, wärmt wieder langsam auf 62,5° auf und läßt die Maische nochmals eine Stunde stehen.

Häufig verkleistert man vor der Verzuckerung die Stärke. Man erwärmt dann den Roggen mit Wasser langsam auf 75–80°, gibt aber beim Aufwärmen etwas Malz hinzu, damit auch gleichzeitig Verflüssigung der Stärke erfolgt. Bei dieser Temperatur läßt man die Maische ca.  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde stehen, kühlt dann auf 60° ab, gibt die Hauptmenge des Malzes zu, wärmt wieder auf 62,5° auf und läßt sie  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde stehen. Dieses Verfahren verwendet man speziell, wenn die Maische zur Schaumgärung neigt. Durch die hohe Temperatur wird neben der Verkleisterung der Stärke gleichzeitig eine Koagulation der die Schaumgärung begünstigenden Eiweißstoffe bewirkt.

Soll die Stärke durch Hochdruck aufgeschlossen werden, so wird das Getreide meist im ganzen Korn verarbeitet. Man verwendet zum Dämpfen entweder Henze-dämpfer oder liegende Dämpfer mit Rührwerk. Für 100 kg Getreide benötigt man 160 bis 200 l Wasser. Das Wasser wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Entweder teigt man einen Tag vorher ein, oder dämpft am Abend vorher an, oder die ganze Dämpf- und Maischprozedur wird an einem Tag vorgenommen. Die erste Methode des Einteigens ist nicht sehr zweckmäßig, u. zw. aus oben angeführten Gründen wegen der Möglichkeit der Infektion, andererseits auch, weil sich das Getreide leicht festsetzt und dann am nächsten Tage schwer in Bewegung zu bringen ist, so daß der Dampf nicht gleichmäßigen Zutritt zum Getreide erhält. Will man einen Tag vorher andämpfen, so kocht man das Wasser und schüttet dann langsam den Roggen zu. Ist aller Roggen eingetragen, so läßt man den Luftstutzen des Dämpfers etwas offen und kocht auf 1 *Atm.* an. Dann werden alle Ventile geschlossen, und man läßt die Masse so bis zum nächsten Tage stehen. Die Temperatur darf während dieser Zeit nicht unter 63° sinken. Am nächsten Tage wärmt man bei offenem Abblaseventil oder Lufthahn in ca. 40 Minuten auf 2  $\frac{1}{2}$  *Atm.* an und läßt bei dieser Temperatur 1 Stunde stehen. Dann blast man die Masse aus und arbeitet wie in der Kartoffelbrennerei weiter. Man kann auch das Andämpfen unterlassen und am Maischtage mit dem Dämpfen beginnen. In diesem Falle führt man das nötige Wasser in den Henze, gibt Dampf, so daß das Wasser ins Wallen kommt, und schüttet den Roggen langsam ein. Dann schließt man den Henze, öffnet das Abblase- oder Luftventil etwas und erhöht langsam auf 3 *Atm.* Druck. Hierauf läßt man 1 Stunde stehen, dann bläst man die Masse aus und verarbeitet wie in der Kartoffelbrennerei weiter. Man kann hier wie dort mit niedriger Verzuckerungstemperatur resp. Abmais-

temperatur (60–62°) arbeiten und läßt nur  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stunde zur Verzuckerung stehen. Auch verwendet man beim Verarbeiten des Roggens nach dem Hochdruckverfahren meist Grünmalz.

Wird Weizen verarbeitet, so ist es zweckmäßig, das Schrot zur Verkleisterung auf 75° zu erhitzen, da die Weizenstärke bei 62–63° nur schwer verzuckert. Auch bei Verarbeitung von Gerste ist dies zu empfehlen, da Gerstenmaischen sehr zur Schaumbildung neigen, was durch hohe Verkleisterungstemperatur verhindert werden kann. Die Gerste läßt sich jedoch auch gut verarbeiten, wenn sie am Tag vorher eingeteigt wird. Es ist dann eine Verzuckerungstemperatur von 62,5° ausreichend.

**b) Hefebereitung und Gärführung** In ganz kleinen Betrieben, deren es in Deutschland noch eine große Anzahl gibt, verwendet man zum Anstellen häufig flüssige Bierhefe oder Preßhefe. Es wird dies besonders in solchen Betrieben gehandhabt, die nur an einigen Tagen in der Woche arbeiten. In diesen Fällen ist eine Hefesatzführung nicht gut möglich, da sich die Hefenmaische (Mutterhefe) nicht gut ohne Schaden mehrere Tage aufbewahren läßt. Man stellt am besten mit Reinhefe an, die man sich für mehrere Tage im voraus bezieht. Von dieser verwendet man für 1000 l Maische 1 kg. Man rührt sie mit einigen l Wasser an und gibt dann ebensoviel süße Maische aus dem Vormaischbottich zu. Hierzu fügt man so viel Schwefelsäure, daß ein Säuregrad von 2° erreicht wird, und läßt die Hefe 1 Stunde zur Angärung stehen. Der Säurezusatz hat den Zweck, als Reizmittel für die Hefe zu dienen. Andererseits soll dadurch auch eine ev. Infektion mit Hefeschädlingen, die bei längerer ungünstiger Aufbewahrung auch bei Reinhefe eintreten kann, beseitigt werden. Nach HENNEBERG wird die Hefe hierdurch nicht geschädigt, während die Hefeschädlinge abgetötet werden. Unbedingt notwendig ist diese Reinigung, wenn nicht Reinhefe, sondern gewöhnliche Preßhefe verwendet wird.

In größeren Betrieben, die täglich eine Maische bereiten oder höchstens einen Tag in der Woche aussetzen, ist unbedingt Hefesatzbereitung das Zweckmäßigste. Bis jetzt wird in den meisten Betrieben die Hefenmaische gesondert für sich bereitet, u. zw. meist aus gleichen Teilen Roggen und Darrmalz unter Zusatz des nötigen Wassers. Man erhitzt das Wasser auf ca. 70°, gibt erst den Roggen, dann das Darrmalz hinzu und rührt gründlich durch, so daß keine Klumpen in der Maische entstehen. Dann wärmt man auf 63° an, läßt 2 Stunden zur Verzuckerung und Pasteurisation stehen, kühlt nach dem Abkühlen auf 57½° mit Milchsäurebakterien und behandelt weiter wie bei der Kartoffelbrennerei. Ist die Hauptmaische konzentriert (über 20° Balling), so kann man diese zur Bereitung der Hefenmaische anwenden. Enthält sie nur wenig unter 20° Balling Extrakt, so verwendet man ebenfalls einen Teil der Hauptmaische hierzu, sucht aber den Extrakt derselben durch Zusatz von Malz zu erhöhen und arbeitet sonst, wie oben geschildert, weiter. Besonders von Bedeutung ist es, daß die Sauerungstemperatur nicht unter 50° sinkt, da sonst leicht eine Buttersäuregärung eintritt, die die Ursache von großen Betriebsstörungen sein kann. Der Extraktgehalt der Hefenmaische soll möglichst 22–24° Balling, der Säuregrad 1,8–2,0° betragen. An Stelle der bakteriellen Sauerung können auch alle bei der Kartoffelbrennerei erprobten Verfahren Anwendung finden. Beim Schwefelsäureverfahren soll der Säuregrad 1,5–1,6° betragen. Vielfach findet auch das Flußsäureverfahren in der Kornbrennerei Anwendung.

Die Gärführung wird ebenso gehandhabt wie in der Kartoffelbrennerei. Da die Roggenmaischen sehr zähe sind, benötigen sie einen sehr hohen Steigraum.

Man darf sie nicht zu dünn herstellen, da sie sonst einen hefehaltigen Schaum bilden und dadurch leicht überlaufen. Man nutzt diese Eigenschaft der Roggenmaischen bei der Hefefabrikation nach dem Wiener Verfahren (s. Preßhefe) aus.

Besonders ist bei Verarbeitung von Roggenmaischen zu beachten, daß die in der Hefenmaische vorhandene Säuremenge nicht ausreichend zum Schutze der Hefe in der Hauptmaische ist, da die Roggenmaischen meist neutral oder alkalisch reagieren, im Gegensatz zur Kartoffelmaische, die häufig einen ziemlich hohen Säuregrad besitzt. Man muß daher der Maische einen Zusatz technischer Säuren geben. Hierzu benutzt man gewöhnlich Schwefelsäure. Der Säuregrad der Maische soll ca. 0,3° betragen. Um den Säuregrad der Maische um 0,1° zu erhöhen, muß man zu 1000 l Maische ca. 135–140 *ccm* einer Schwefelsäure von 66° *Bé.* geben.

#### 4. Maisbrennerei.

Mais wurde früher in fein geschrotenem Zustande verarbeitet. Man kochte unter Zusatz von etwas Malz 1½–4 Stunden und verzuckerte dann bei einer Temperatur von 60–63°. Im übrigen wurde die Maische wie in der Kartoffelbrennerei behandelt. Dieses Verfahren lieferte jedoch sehr geringe Ausbeute, da die Maisstärke nicht genügend aufgeschlossen wurde. Jetzt verwendet man allgemein zur Aufschließung des Maises Hochdruck.

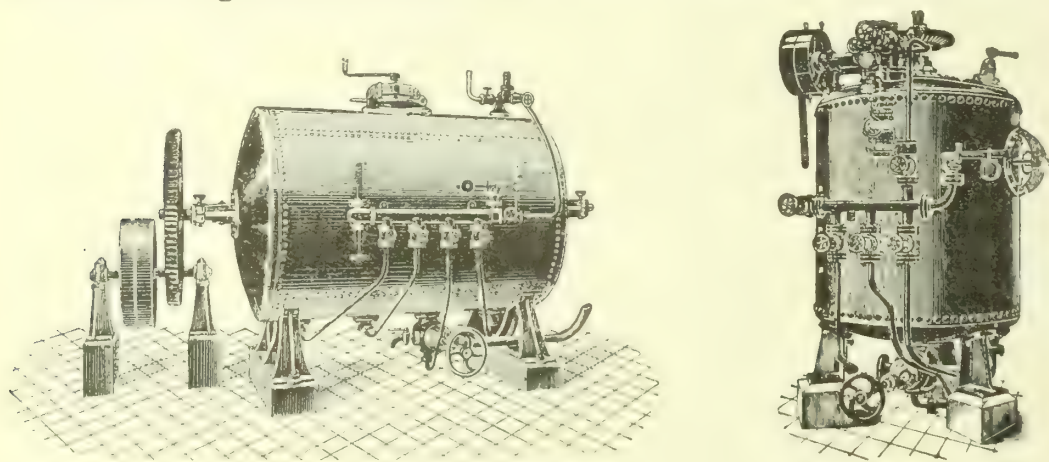


Abb. 255.

Liegender und stehender Dämpfer von C. G. BOHM in Fredersdorf.

Der Mais hat meist nur einen Gehalt von 12–24 % Wasser, welcher für die Verkleisterung der Stärke absolut nicht ausreichen würde; man muß daher beim Dämpfen Wasser zufügen. Die Verarbeitung wird im ganzen Korn oder in geschrotenem Zustande vorgenommen. Im ersteren Falle ist die Anwendung eines höheren Druckes notwendig; in letzterem muß der Henze ein Rührwerk besitzen. Man verwendet meist liegende und in neuerer Zeit auch stehende Dämpfer. Abb. 255 zeigt einen solchen von C. G. BOHM in Fredersdorf. Letzterer besteht aus einem starken zylindrischen schmiedeeisernen Gefäß, das auf eisernen Füßen ruht und eine mit Rührstäben versehene Welle enthält. Er ist mit mehreren Dampfeinströmungen, Manometer, Mannloch, Sicherheitsventil, Ausblaserohr, Abblaseventil und Ausblaseventil versehen. Für die Verarbeitung des Maises im ganzen Korn kann man die in der Kartoffelbrennerei gebräuchlichen Henzedämpfer verwenden. Früher

war man der Ansicht, daß die Anordnung der Dampfeinströmungen bei letzteren für die Maisverarbeitung ungenügend sei.

Für die Maisverarbeitung besitzen die Henzedämpfer meist mehrere Dampfeinströmungen im Konus u. zw. derartig angeordnet, daß die Masse hierdurch in wirbelnde Bewegung gerät (Bess-dorfer Dampfeinströmung). Die Braunkampagne 1911/1912 während welcher außer der Kartoffel-müllerei fast in allen Brennereien Mais verarbeitet wurde, zeigte, daß es auch sehr gut möglich ist, im Henze, der nur eine Dampfeinströmung besitzt, Mais zu verarbeiten. Dieser Dämpfer muß sich aber an der untersten Stelle des Konus befinden, so daß sich hier keine Maismasse festsetzen kann. Auch ist es zweckmäßig, daß der Dampfeinströmungsauslass etwas nach unten geneigt ist, damit der Henze beim Anwärmen keine zu starke Fruchterwärmung erfolgt. Das Mannloch des Henze maß für 100 kg Mais 400–450 l betragen. Das Dämpfen im ganzen Kinn wird folgendermaßen vor-ge-nommen: Man gibt zunächst das Wasser in den Henze, u. zw. pro 100 kg Material 180–200 l Wasser. Dann läßt man den Dampf einströmen. Wenn das Wasser ins Wasser kommt, gießt man den Mais durch das Mannloch hinzu und schließt es. Es ist vor allem notwendig, daß der Mais in Bewegung bleibt und sich nicht zu Boden setzt. Dies wird erreicht, indem man das oben am Henze befindliche Luftventil etwas offen läßt, so daß während der ganzen Dämpfperiode etwas Dampf entweicht. Den Druck bringt man je nach der Maisart auf 3–3½ *Atm.* und läßt so 1½–3 Stunden kochen, bis der Mais vollkommen gar ist. Häufig gibt man in das Wasser im Henze etwas Schwefel-säure oder Salzsäure. Zur Beurteilung des Dämpfprozesses nimmt man eine Probe der Masse durch das Ausblaserohr oder den Fruchtwasser-, resp. Probefahrraus und wascht sie in einem Durch-schlag mit heißem Wasser aus. Ist der Mais gar, so löst sich hierbei die Stärkemasse vollkommen von den Schalen, wodurch letztere durchsichtig erscheinen. Das Dämpfen in geschrotenem Zustande hat den Vorteil, daß man zur Aufschließung des Maises mit einem geringeren Druck (1½–2½ *Atm.*) auskommt; auch die Dämpfzeit kann wesentlich herabgemindert werden. Die Schlingen sollen Verarmung des Maises mit geringerem Dampfdruck vermeiden. In diesem Falle gießt man 2–3 Scherl aus. Um-rühren in das angewärmte Wasser. Zur Verringerung des Kraftverbrauchs des Rührwerks gibt man in den Dämpfer etwas Malz zur gleichzeitigen mit der Verkleinerung der Stärke auch eine Verflüssigung zu erzielen. Für die Zerkleinerung der Masse leistet ein scharfkantiges Ausblaseventil gute Dienste. Verschiedentlich wird der Mais schon am Tage vorher eingequellt oder sogar angegedämpft, was für den Arbeitstag selbst eine Zeitersparnis bedeutet. Häufig kann dies jedoch eine Infektion zur Folge haben, s. Kornbrennerei. Die verwendete Malzmenge ist sehr verschieden. Man nimmt Orinmaz, u. zw. auf Gerste berechnet 4–12% des Maischmaterials. Im allgemeinen kommt man mit ca. 10% gut aus. Größere Brennereien, speziell in Belgien, verwenden sogar nur 3%. Dies ist jedoch nur möglich bei voll-kommen steriler Arbeitsweise und bei Anwendung niedriger Verzuckerungstemperaturen. In diesem Falle ist die Verwendung geschlossener Gärbottiche und die Sterilisation mit für die Diastase un-schädlichen Mitteln Bedingung. Nach SOMLO soll Formalin das Malz keimfrei machen, ohne seine diastatische Kraft zu schädigen; es soll sie vielmehr noch erhöhen. Vielfach, speziell in wärmeren Ländern, wird die Verzuckerung der Maisstärke mittels Pilzdiastase bewirkt, s. Amyloverfahren. Die Heißbereitung wird ebenso gehandhabt, wie in der Kartoffelbrennerei. Auch die Gärung ist voll-kommen die gleiche.

**Aufschließung des Maises durch Kochen mit Säuren.** Sie wird meist nur in Gegenden angewendet, in denen die klimatischen Verhältnisse der Malz-bereitung unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg legen, und war namentlich in italienischen Maisbrennereien üblich. Nach MAERCKER-DELBÜCK werden auf 100 kg Mais 400 l Wasser und 7–10 kg Schwefelsäure von 50° *Be* verwendet und die Mischung mit einem Dampfdruck von 2–3 *Atm.* 6–8 Stunden gedämpft. Nach dem Abkühlen der Maische versetzt man sie mit Kalkmilch und stumpft die Saure bis zu einem Säuregrad von 0,2–0,3° ab. Die nach diesem Verfahren erreichten Ausbeuten sind mäßig. Nach dem Verfahren BULLI werden 100 kg des geschrotenen Maises mit 4–4,5 kg Salzsäure und 150 l Wasser 25 Minuten lang einem Drucke von 4 *Atm.* ausgesetzt. Alsdann wird die Masse mit Atzkalk oder Kohlensäurem Kalke bis auf 0,3° abgestumpft, worauf durch Filterpressen die Treber von der Würze getrennt werden. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser ausgelaugt und aus-gepreßt. Die Würze stellt man mit Hefe zur Gärung und gewinnt nach beendeter Gärung neben dem Alkohol die Hefe. Diese Verfahren sind meist durch das Amylo-verfahren verdrängt worden.

In Ungarn quellt man den Mais in natriumbisulfit-haltigem Wasser ein. Auf 100 kg Mais verwendet man 2 kg Bisulfit. Dann setzt man Schwefelsäure oder Salz-säure zu. Hierdurch soll die Aufschließung des Maises wesentlich gefördert werden. An Stelle des Bisulfites wird auch geloste schwefelige Säure verwendet.

### 5. Verarbeitung sonstiger Rohstoffe.

1. Trockenkartoffel. Bei Verarbeitung von Kartoffelschnitzeln oder -Scheiben muß erst eine Zerkleinerung dieser erfolgen. Im allgemeinen werden sie grob geschrotet und im Dämpfer mit Rührwerk wie Mais verarbeitet. Meist genügt jedoch ein viel niedrigerer Druck als bei der Verarbeitung von Mais, da die Stärke in den Trockenkartoffeln bei der Herstellung zum Teil einen Verkleisterungsprozeß durchgemacht hat. Bei Kartoffelflocken ist durch die Herstellungsweise bereits eine vollkommene Verkleisterung bewirkt worden. Es ist daher bei Verarbeitung dieser nur, wenn Dickmaischen hergestellt werden sollen, die Anwendung von Hochdruck notwendig.

Zur Verarbeitung von Kartoffelflocken wärmt man das zum Einmaischnen nötige Wasser auf  $50^{\circ}$  an, u. zw. für 100 kg Flocken 220–240 l Wasser. Ein Drittel des Malzes gibt man in das Wasser und gießt dann unter Umrühren langsam die Kartoffelflocken ein. Sind alle Flocken im Bottich, so erhöht man nach KRÜGER die Temperatur der Masse auf  $68^{\circ}$  und läßt hierbei  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stunde verkleistern und verflüssigen. Dann kühlt man auf  $62\frac{1}{2}^{\circ}$  ab und gibt den Rest des Malzes zu, wodurch sich die Temperatur weiter bis auf ca.  $60^{\circ}$  erniedrigt. Bei dieser Temperatur läßt man ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde zur Verzuckerung stehen. Hat man einen Henze mit Rührwerk zur Verfügung, so ist es zweckmäßiger, die Flocken mit Dampfdruck aufzuschließen. Ein Druck von  $1\frac{1}{2}$ –2 *Atm.* ist vollkommen ausreichend. An Malzgetreide benötigt man ebensoviel wie bei der Maisverarbeitung. Auch hier verwendet man meist Grün-Langmalz.

2. Reis wird im allgemeinen, soweit er zur Spiritusfabrikation dient, wie Mais verarbeitet. Vielfach verarbeitet man ihn auch nach dem Amyloverfahren (s. d.).

3. Manioka. Die Maniokawurzel wird in den Tropen vielfach zur Spiritusfabrikation verwendet. Die Verarbeitung der frischen Knolle wird ebenso gehandhabt wie die der Kartoffel. Die Ausbeute beträgt nach REUTER bis zu 18,5 l pro 100 kg. Zur Einfuhr nach Europa kommen nur die an der Sonne getrockneten Wurzeln. Diese besitzen einen außerordentlich hohen Stärkegehalt, dagegen nur wenig stickstoffhaltige Substanzen.

Nach LANGE (*Z. f. Spirit.* 1909, 201) benötigt man zur Verzuckerung der Stärke 10–13% Gerste in Form von Grünmalz. Zur Aufschließung der Stärke müssen die Wurzeln zerkleinert werden. LANGE benutzte hierzu eine Kugelmühle und zur Nachzerkleinerung eine Grusonmühle. Auf 100 kg Schrot verwendet man zweckmäßig 250 l Wasser. Man kocht im Dämpfer 1 Stunde bei offenem Abblasehahn, schließt dann denselben, erhöht den Dampfdruck auf  $2\frac{1}{2}$  *Atm.*, läßt bei diesem Druck ca. 10 Minuten stehen und bläst dann die Masse aus. Das Ausblasen wird genau wie bei der Kartoffelverarbeitung gehandhabt. Als Abmaischtemperatur nimmt man  $60$ – $62^{\circ}$ , bei welcher Temperatur man die Maische  $\frac{3}{4}$ – $1\frac{1}{2}$  Stunden stehen läßt. Die übrige Arbeitsweise, Hefeführung und Gärung wird genau wie in der Kartoffelbrennerei gehandhabt.

4. Buchweizen, Pferdebohnen, Sojabohnen und Lupinen werden bei der Hefefabrikation ihres Eiweißgehaltes wegen meist nur als Zumaischmaterial benutzt.

5. Hirse findet in Form von Malz Verwendung. In einzelnen Fällen dient sie auch als Rohmaterial bei der Spiritusfabrikation und wird dann wie Mais verarbeitet.

6. Erbsen werden nach HEINZELMANN im Henzedämpfer unter Anwendung von  $3$ – $3\frac{3}{4}$  *Atm.* Dampfdruck in  $1\frac{1}{2}$  Stunden aufgeschlossen. Auf 100 kg verwendet man 140 l Wasser. Zur Verzuckerung verwendet man 8% Gerste in Form von Grünmalz.

7. Kastanien und Eicheln lassen sich wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes nicht ohne weiteres zur Spiritusgewinnung verwenden, da nicht nur die Gärung,

sondern auch die Verzuckerung durch die Gerbsäure beeinträchtigt wird. Die Gerbsäure kann durch Auslaugen mit Sodaauslösung beseitigt werden. Es existieren für die Verarbeitung von Kastanien und Eichein verschiedene Verfahren von E. LAYES sowie von FLÜGGE. Über Einzelheiten s. MAERCKER-DELBRIEG.

8. Pülpe. Kartoffelpülpe enthält die bei der Stärkefabrikation nicht auswaschbare Stärke. Der Gehalt an letzterer ist von der Einrichtung der Stärkefabrik abhängig. Eine Pülpe aus einer gut arbeitenden Stärkefabrik läßt bei Verarbeitung in der Brennerei nur mäßige Rentabilität erwarten. Sie enthält wenig Stärke, viel Rohfaser und nur eine sehr geringe Menge Eiweißstoffe. Trotzdem wird sie zuweilen als Zumaischstoff zu Kartoffeln verwendet. Sie kann (*Z. f. Spirit.* 1911, 629) in irgendeinermaßen verarbeitet werden. Die Trockenpulpe wird mit Wasser am Abend vorher 1 Stunde lang im Henze bei offenem Mannloch gekocht, dann das Mannloch geschlossen und der Druck auf  $4-4\frac{1}{2}$  *Atm.* gebracht. Am nächsten Morgen wird nochmals durch Dampfzufuhr der Druck auf 4 *Atm.* erhöht und dann ausgeblasen. Gemaischt wird wie bei der Kartoffelbrennerei, doch ist zur Verzuckerung eine recht beträchtliche Menge Malz nötig. Gärung und Hefeeführung geht wie in der Kartoffelbrennerei vor sich.

9. Bananen und Bananemehl. In der Brennerei finden meist nur die unreifen Obstbananen und die Gemüsebananen Verwendung. Beide enthalten größere Mengen Stärke. Sie kommen entweder in Form von Stücken oder in Form von Mehl in den Handel. Aus beiden Sorten kann nach der Methode der Maisverarbeitung resp. der Trockenkartoffelverarbeitung Spiritus gewonnen werden. Die reifen Obstbananen werden in der Brennerei zu Trinkbranntwein verwendet. Da diese beträchtliche Mengen Zucker enthalten, kann man die daraus bereitete Maische direkt mit Hefe zur Gärung anstellen. Häufig überläßt man sie auch wie bei der Obstbrennerei der Selbstgärung. Die getrockneten unreifen Obst- und die getrockneten Gemüsebananen werden wie Trockenkartoffeln und Mais verarbeitet.

10. Bataten verarbeitet man wie die Kartoffeln. Vielfach werden sie zur Aufbewahrung getrocknet oder in ein trockenes Mehl verwandelt. In letzterem Falle werden sie wie Mais behandelt. In Japan bereitet man aus Bataten einen besonderen Branntwein. Die Arbeitseinteilung besteht bei Herstellung dieses Getränks in der Bereitung des Kogi, der Darstellung des Moroni und der Destillation. Zur Bereitung des Kogi wird geröstete Gerste und Mohrrhirse gedämpft und an einem warmen Orte ausgebreitet, damit sich auf ihr Pilze ansiedeln können. Nach 3 Tagen rührt man die Masse um und verwendet sie nach einer Woche, wenn sie durch Pilzsporenbildung ganz schwarz geworden ist. Das Moroni wird aus 6 Teilen gedämpfter Bataten und 1 Teil Kogi bereitet. Durch das Kogi wird die Stärke verflüssigt und verzuckert. Die Maische überläßt man der spontanen Gärung. Nach 5–6 Tagen wird sie destilliert.

11. Queckenwurzeln. Bei diesen wird die Stärke am besten mittels Säuren in Zucker übergeführt und, dann die Maische nach dem Säureverfahren (s. Mais) weiterbehandelt.

12. Helianthiknollen. Diese enthalten größere Mengen Inulin, das erst durch Kochen mit Säuren in gärungsfähigen Zucker übergeführt werden muß. Die Säure muß dann zum größten Teile neutralisiert werden. Hiernach wird mit Hefe angesetzt.

13. Topinambur enthält ebenfalls größere Mengen Inulin, das zweckmäßig mit Salzsäure oder Schwefelsäure invertiert wird. Man kann die Inversion des Inulins (nach BEHREND soll es Lävulin sein) auch durch Dämpfen auf 2½ *Atm.* bewirken und dann die so erhaltene Maische direkt mit Hefe zur Gärung anstellen.

## Annang:

**Das Amyloverfahren und seine Anwendung auf Mais und Roggen.**

Wie schon zu Anfang besprochen, kann die Verzuckerung der Stärke mit Säuren, Malzdiastase oder Pilzdiastase bewirkt werden. Die letztere Methode wird mit dem Namen Amyloverfahren bezeichnet. Benutzt werden hierzu verschiedene Schimmelpilzarten, von denen früher der *Mucor Amylomyces* der gebräuchlichste war. Dieser hat nicht nur die Fähigkeit, Stärke zu verzuckern, sondern auch Zucker zu vergären. Die Gärwirkung ist jedoch sehr langsam, so daß man sie meist durch Zusatz von Hefen unterstützt. Man benutzt hierzu gewöhnlich Hefen, die höhere Gärtemperaturen vertragen können. Das Amyloverfahren findet meistens in Mais-

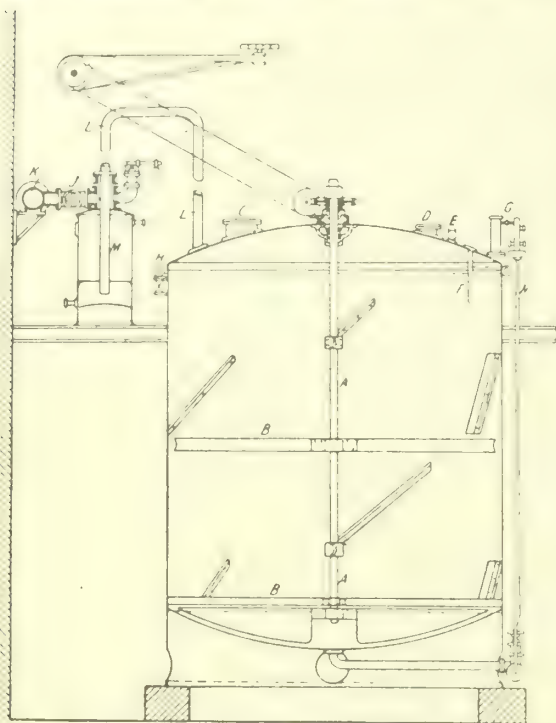


Abb. 256. Amylogarbottich nach MAERCKER-DELBRÜCK.

brennereien Anwendung. In neuerer Zeit benutzt man es auch für Korn und Kartoffelbrennereien. Da der *Mucor Amylomyces* sehr empfindlich gegen Infektion ist, verwendet man in der Amylobrennerei sterile Maischen. Bei Anwendung der Malzdiastase zur Verzuckerung der Stärke ist die Verwendung steriler Maischen nicht möglich, da durch die Sterilisation der Maische die verzuckernde Kraft der Diastase resp. diese selbst zerstört würde. Bei Verwendung von *Mucor Amylomyces* ist die Sterilisation leicht durchführbar, da erst nach der Sterilisation der Maische der Pilz in Reinkultur eingimpft wird. Das Amyloverfahren hat vor allem den Vorteil, daß es speziell in klimatisch wärmeren Gegenden, in denen die Malzbereitung auf Schwierigkeiten stößt, leicht durchführbar ist, und daß infolge der sterilen Arbeitsweise nur sehr geringe Verluste durch Nebengärungen entstehen. Auch

die Verwendung geschlossener Gärbottiche trägt viel dazu bei, daß die praktisch erreichbare Ausbeute der theoretischen sehr nahe kommt. Ein Nachteil ist, daß die Maischen verhältnismäßig dünn hergestellt werden müssen, weshalb das Verfahren für landwirtschaftliche Betriebe, in denen eine dicke Schlempe bevorzugt wird, nicht in Frage kommt. Es hat sich daher auch in Deutschland sehr wenig eingeführt. Trotzdem man eigentlich ohne Malz auskommen kann, verwendet man beim Amyloverfahren doch noch 1–2% Malz zur Verflüssigung der Stärke, um dem Pilz eine bessere Angriffsmöglichkeit zu geben.

Man verwendet beim Amyloverfahren geschlossene eiserne Gärbottiche (Abb. 256). Diese besitzen ein Mannloch und eine besondere Einfüllöffnung *D* für die Maische. Am Boden befindet sich ein Ablaufrohr für die Maische, an der Seite sind ein oder mehrere Schaugläser angebracht. Der Stutzen *E* dient zur Einführung der Pilz- und Hefenkulturen. Das Abzugsrohr *L* ist für die entweichende Kohlensäure bestimmt und kann auch als Abzug für die Dämpfe beim Sterilisieren der Bottiche benutzt werden. Dieses Rohr mündet in die Vorlage *M*, die mit Wasser befüllt wird und zum Waschen der Kohlensäure dient. In größeren Brennereien wird die hieraus entweichende Kohlensäure aufgefangen und nach genügender Reinigung komprimiert. Im Innern des Bottichs ist das Rührwerk *A* angebracht. Zur Sterilisation des Bottichs und der Maische ist eine Dampfzuführung und zur Lüftung der Maische eine Luftzuführung vorgesehen. Die Kühlung der Maische findet durch Außenberieselung statt.

Der grobgebrochene Mais wird 1<sup>1/2</sup> Stunden in salzsäurehaltigem Wasser eingeteigt und dann im Henze gedämpft. Man steigert den Druck in einer Stunde auf 4 *Atm.* und bläst, nachdem die Masse unter diesem Drucke 25 Minuten gestanden hat, aus. Auf 100 *kg* Mais verwendet man 200 *l* Wasser und 300–600 *cm* Salzsäure von 18° *Bé.* Die Maische wird durch den Henze direkt in den Gärbottich ausgeblasen. Für einen Gärbottich benutzt man gewöhnlich mehrere Dampferfüllungen. Ist der Bottich vollkommen befüllt, so gibt man Wasser in die Kohlensäurewasche und kühlt unter Lüften die Maische auf 39° ab. Bei dieser Temperatur wird der auf Reis gezüchtete Schimmelpilz, der einige Zeit vorher, um eine bessere Überföhrung zu ermöglichen und eine Auskeimung der Sporen zu bewirken, mit steriler Würze versetzt worden war, in die Maische gebracht. Nach 25–30 Stunden hat sich der Schimmelpilz in der Maische so vermehrt, daß dann die Verzuckerung sehr rasch vorwärts schreitet. Nun kann das Impten der Hele vorgenommen werden. Man wählt hierzu eine Hele, deren Optimaltemperatur derjenigen des Pilzes möglichst nahe liegt. Früher verwendete man die Hele „*Levure Fiquet*“, in neuerer Zeit wird die sog. anamitische Hele bevorzugt. Von der Hele wird ebenfalls eine geringe Menge Reinkultur eingimpft. Während der nun eintretenden Gärung wird gekühlt, damit die Temperatur nicht über 38° steigt. Sobald eine stärkere Kohlensäureentwicklung stattfindet, kann die Lüftung der Maische abgestellt werden. Die ganze Prozedur dauert gewöhnlich 4 Tage.

**Verarbeitung von Roggen.** Hier verwendet man das Getreide im geschrotenen Zustande. Man teigt es mit 2–3% Malzschrot im Vormaischbottich ein und bringt die Maische durch Einleiten von Dampf in ca. 20 Minuten auf 72,5°. Bei dieser Temperatur bleibt sie 20 Minuten zur Verflüssigung stehen und wird dann, mit etwas Schwefelsäure versetzt, in den Dämpfer hinabgelassen. Hier wird sie schnell (in etwa 10 Minuten) auf 1 *Atm.* Druck erhitzt, bleibt 5 Minuten unter diesem Drucke stehen und wird dann in einen zweiten größeren Henze ausgeblasen. Das Mannloch des zweiten Henze ist geschlossen, dagegen ist auf seinem oberen Boden ein mit einem Ventil versehenes Dampfzugsrohr angebracht, aus dem man beim Überblasen der Maische etwas Dampf ausströmen läßt, den man in die inzwischen im Vormaischbottiche bereitete folgende Maische leitet. Durch die beim Ausblasen entstehende Druckentlastung findet eine vollkommene Zerkleinerung der Dampfmasse statt, so daß beim nochmaligen Erhitzen auf 1 *Atm.* innerhalb 5–20 Minuten eine vollständige Ausschließung der Stärke bewirkt wird. Vom zweiten Henze aus gelangt die Maische in den gut sterilisierten Gärbottich. Dieser ist ähnlich eingerichtet wie der bereits beschriebene. Nach dem Befüllen wird der Impistutzen geschlossen und Luft eingeblasen, damit bei der Abkühlung im Gärbottich kein Vakuum entstehen kann. Die Maische wird auf 40° abgekühlt und mit dem Schimmelpilz *Mucor Delemar* in der bei der Maisverarbeitung angegebenen Weise geimpft. Während der Verzuckerung lüftet man die Maische. Nach 15 Stunden wird die Hehereinkultur (anamitische Hele) zugesetzt und die Gärung bei 35° eingeleitet; nach 3–4 Tagen ist sie beendet.

Auch in die Kartoffelbrennerei findet das Amyloverfahren in neuerer Zeit Eingang. In Deutschland wird es gegenwärtig in 2 Brennereien angewendet.

## II. Bildung des Alkohols aus zuckerhaltigen Rohstoffen.

Bekanntlich werden Trauben- und Fruchtzucker (Monosen  $C_6H_{12}O_6$ ) durch die Zymase direkt in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten, Rohrzucker aber, der zu der Gruppe der Blosen ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) gehört, erst nach vorheriger Hydratisierung

(Invertierung), wobei er in je 1 Mol. Glucose und Fructose zerfällt:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ ; ähnlich verhält sich der Malzzucker, welcher bei der Hydratisierung 2 Mol. Glucose liefert. Da nun in der lebenden Hefe außer der Zymase auch solche Enzyme enthalten sind, welche (wie die Diastase, Invertase) diese Hydratisierung der in Betracht kommenden Biosen bewirken, so genügt es zur Erzeugung des Alkohols, wenn die Rohstoffe dieser Gruppe unter Zusatz von Hefe der Gärung unterworfen werden. Zur Verarbeitung kommen die Zuckerrüben, die Zuckerrübenmelasse und die Zuckerrohrmelasse, ferner zuckerhaltige Früchte und Wurzeln.

### 1. Rübenbrennerei.

Über die Möglichkeit, aus den Runkelrübenrückständen Alkohol zu gewinnen, berichtet bereits NEUBECK im Jahre 1806. Heute wird die Verarbeitung von Zuckerrüben auf Spiritus hauptsächlich in Frankreich und in Ungarn betrieben. In Deutschland ist sie infolge höherer Steuerbelastung des aus Rüben hergestellten Spiritus nicht mit der Kartoffelbrennerei konkurrenzfähig, weshalb man hier die Zuckerrüben ausschließlich zur Zuckerfabrikation verwendet. Die Rüben werden nach BRIEM (die Rübenbrennerei) meist nicht als solche, sondern erst auf einen zuckerhaltigen

Saft verarbeitet, den man der Gärung unterwirft. Diesen kann man durch Auspressen, Macerieren oder Diffundieren gewinnen. Soll der Saft durch Auspressen gewonnen werden, so muß man die Rüben zerkleinern, was durch Reibselmaschinen ähnlich wie bei der Kartoffelstärkefabrikation erreicht wird. Dann wird die Masse durch Walzenpressen, von denen die DUJARDINSche die bekannteste ist, vom Saft befreit.

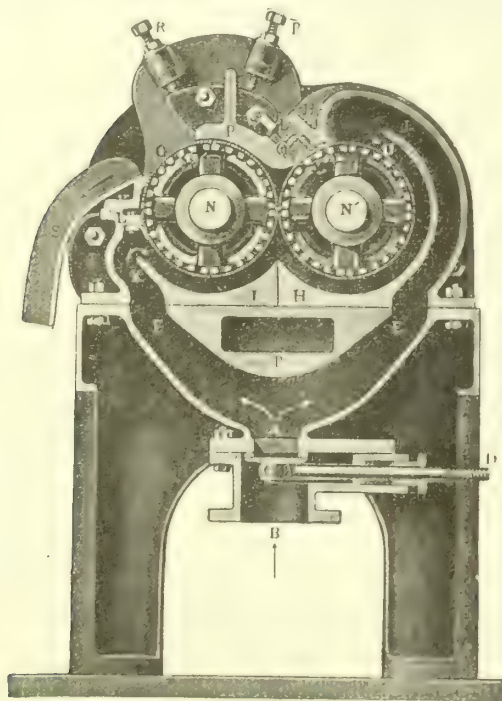


Abb. 257. DUJARDINS Walzenpresse.

Abb. 257 stellt die DUJARDINSche Walzenpresse dar. Der Brei tritt durch das mit einem Schieber versehene Rohr *B* ein. Die Presse besteht aus 2 in entgegengesetzter Richtung rotierenden Walzen *N* u. *N'*, welche mit einem Mantel von gelochten Blechen versehen sind. Durch die äußeren Wandungen *E* u. *E'*, und durch die Teile *H*, *I* u. *T* wird eine Zweiteilung des Troges bewirkt und so der Brei auf 2 Wegen der eigentlichen Presse zugeführt. Das Abfließen des Saftes findet durch die Löcher des Mantels statt. Der Preßrückstand tritt bei *P* aus der Presse aus. Die Regulierung der Presse wird durch die Stellschrauben *R* u. *R'* bewirkt. Die DUJARDINSche Presse soll einen konzentrierteren Saft als das Diffusionsverfahren liefern. Als Flüssigkeit zum Anmachen der Reibsel wird Schlempe oder der zweite Saft der Presse verwendet.

Der Saft wird durch Maceration oder Diffusion in ähnlicher Weise gewonnen wie bei der Zuckerfabrikation. Die gut gereinigten Rüben werden geschnitzelt und in sog. Diffusionsbatterien ausgelaugt. Das Auslaugen findet entweder mit Schlempe oder mit Wasser statt. Die Diffusionsbatterien bestehen meist aus 5 Diffuseuren. In den Diffuseuren werden die Schnitzel durch 2 Siebe zusammengehalten. Die Gefäße sind untereinander durch Übersteigrohre verbunden; von dem letzten Gefäß führt ein Übersteigrohr zu dem ersten zurück. Jedes Gefäß besitzt eine Schlempe- und Wasserzuleitung und einen Abfluß nach dem Saftsammelgefäß.

Abb. 258 stellt eine solche Diffusionsbatterie dar. Die Diffusion wird so gehandhabt, daß man mit den zuckerärmsten Schnitzeln die zuckerärmsten Säfte zuerst in Berührung bringt und diese dann zum Auslaugen immer zuckerreicheren Materials verwendet, bis sie zum Schlusse mit frischen Schnitzeln in Berührung kommen. Hierdurch erhält man Säfte, deren Zuckergehalt nahezu denjenigen der dazu verwendeten Rüben erreicht.

Zur Vergärung müssen die Säfte, die sehr leicht in Selbstgärung geraten, zum Schutze der Hefe gegen schädliche Mikroorganismen mit Säure versetzt werden, besonders, wenn bei der Diffusion der Schnitzel eine zu niedrige Temperatur angewendet wurde. Nach BRIEM erzeugt man durch Zusatz von Schwefelsäure einen Säuregrad von 0,16–0,18°. Auch durch Aufkochen der Säfte kann man die Wirkung der der Hefe schädlichen Bakterien ausschalten. Die Säfte besitzen eine Konzentration von ca. 8–12° Balling und können nach der Ansäuerung direkt vergoren werden.

Man verwendet hierbei die sog. kontinuierliche Gärung. In diesem Falle wird die Maische das erstemal mit Brennerihefe oder Bierhefe angestellt und die nächste Maische dann immer mit einem Teil der vorhergehenden verschnitten. Hierdurch wird die Gärung rasch eingeleitet und, da nur sehr schwache Zuckerlösungen verarbeitet werden, rasch beendet (Gärungsdauer 4–10 Stunden).

Da zum Auslaugen oder Auspressen des Saftes Schlempe verwendet wird, gelangen die Eiweißstoffe der Hefe wieder als Nährstoffe für die neue Hefe zur Verwendung. In Rübenbrennereien treten besonders leicht Infektionen durch Hefeschädlinge auf, daher ist große Reinlichkeit in der Betriebsführung sehr am Platze.

Nach KOLOCZEK (*Z. f. Spirit.* 1911, 239) werden in Österreich-Ungarn auch größere Mengen Zuckerrüben in Kartoffel- und Getreidebrennereien verarbeitet. In Österreich dürfen bestehende Brennereien die in eigener Wirtschaft geernteten Zuckerrüben verarbeiten, während in Deutschland dies eine Kürzung des Brennrechtes zur Folge hätte. Nach KOLOCZEK können die Rüben und Rübenköpfe in Mieten bis zum März ohne wesentlichen Zuckerverlust aufbewahrt werden. Der letztere beträgt nach KOLOCZEK 2–3%. Zur Verarbeitung werden Rüben und Köpfe gewaschen, mittels Elevators in den Henze befördert und, um den Verlust an Fruchtwasser zu vermeiden, nur von unten gedämpft. Der Druck wird auf  $1\frac{1}{4}$ – $1\frac{1}{2}$  Atm. erhöht, während man den aus den Rüben abgeschiedenen Zuckersaft von Zeit zu Zeit in den Vormaischbottich abläßt. Beim gleichzeitigen Verarbeiten von Kartoffeln wird der Henze erst mit den Kartoffeln befüllt, dann werden auf diese die Rüben geschichtet. Es werden dann erst die Kartoffeln ausgeblasen und mittels Maltes verzuckert, während die Rüben noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde im Dampf bleiben und dann zur

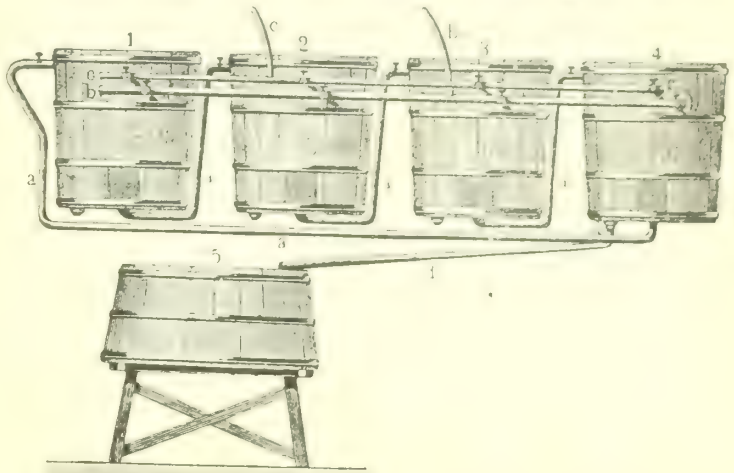


Abb. 258. Diffusionsbatterie nach BRIEM, Rübenbrennerei.

Kartoffelmaische zugeblasen werden. Man kann aber auch beide Maischen für sich bereiten, die Kartoffelmaische einen Tag gären lassen, worauf die Rübenmaische zugekugt wird. Die Maischen kann man nach KOROCZIK mit Bierhefe anstellen, doch ist es zweckmäßiger, mit Brenneriyehe oder Weinhefe, u. zw. mit Kunsthefe, zu arbeiten. Man stellt sie her, indem man der Rübenmaische pro *hl* zu erzeugenden Alkohols 150 *l* entnimmt, auf 0,8° Säure ansäuert und 3–400 *g* Hefeextrakt zugibt. Als Anstellhefe verwendet man Weinhefe. Die Hefenmaische soll, wie bei der Kartoffelbrennerei, möglichst konzentriert sein und bis zu ihrer Verwendung nicht unter 4–5° Balling vergären. Die Hefenmaische wird der Hauptmaische, die gewissermaßen als Vorgärung dient, zugegeben und diese nach 24 Stunden mit frischer Maische versetzt. Die Vergärung der Maischen inkl. Vorgärung dauert 44–48 Stunden. Die Maischen vergären bis auf 0,6–1,0° Balling. Da die Rübenmaischen sehr dick sind, ist es zweckmäßig, sie zu entschalen. Man benutzt hierzu die Schneckenpresse.

## 2. Verarbeitung von Rübenmelasse.

In der Melassebrennerei werden hauptsächlich 2 Sorten von Melassen verarbeitet: Rohzuckermelasse und Raffineriemelasse (Zusammensetzung s. Rohstoffe). Die Melassen sind sehr konz. Zuckerlösungen, die nicht ohne weiteres vergoren werden können. Zunächst muß eine Verdünnung mit Wasser erfolgen. Da beim Eindicken der Säfte bei der Zuckerfabrikation die Säuren mit Kalk abgestumpft werden, um Invertzuckerbildung zu verhüten, besitzen die Melassen meist eine alkalische Reaktion, welche beim Vergären ein Aufkommen der Hefeschädlinge begünstigen würde. Die Melassen müssen daher angesäuert und zur Abtötung ev. vorhandener Bakterien gekocht werden. Die Arbeitsweise in den Melassebrennereien gestaltet sich folgendermaßen:

1. Ansiuern und Kochen der Melassen
2. Verdünnen der Melasse.
3. Anstellung der Maische mit Hefe.
4. Vergärung der Maische

Die Melasse enthält meist ca. 50% Zucker und große Mengen Salze. Die Verdünnung der Melasse ist abhängig von der Art der Vergärung. Bei Verwendung von Bierhefe kann man nur Maischen von geringerer Konzentration vergären, da Bierhefen nur geringe Mengen Alkohol zu erzeugen und zu ertragen vermögen. Bei Verwendung von Brenneriyehe oder Weinhefe, welche größere Mengen Alkohol erzeugen können, bereitet man die Maischen konzentriert; dies ist umso vorteilhafter, da die Schlempe zur Weiterverarbeitung meist wieder eingedampft werden muß. Die Melasse kann wegen ihrer Zähflüssigkeit im kalten Zustande nur sehr schwer verdünnt werden. Man verdünnt daher entweder die Melasse nach dem Ankochen oder benutzt für kalte Melasse warmes Wasser. Zum Kochen der Melasse verwendet man gewöhnlich das KÖRTINGSche Dampfstrahlgebläse oder vollführt die Verdünnung in Bottichen, die am Boden mit einer Dampfschlange versehen sind. Die Melasse verdünnt man auf ca. 20–35° Balling. Man verwendet in der Melassebrennerei meist Teilbemaischung, u. zw. stellt man die erste Maische dünner her als die zweite, und die dritte konzentrierter als die zweite. Zum Verdünnen verwendet man Wasser; in manchen Betrieben, mit denen eine Getreideluftheferfabrik verbunden ist, ersetzt man einen Teil des Wassers durch abgebrannte Luftheferwürze. Die Neutralisation der Melasse wird meist mit Schwefelsäure, in neuerer Zeit auch mit Milchsäure vorgenommen. Bei der Verwendung von Schwefelsäure muß berücksichtigt werden, daß ein zu großer Überschuß davon die Ausbeute an kohlensauen Alkalien bei der Ver-

wertung der Schlempe beeinträchtigt. Da die Alkalität der Melassen außerordentlich verschieden ist, so muß sie für jede Melasse festgestellt und der nötige Säurezusatz berechnet werden. Man verwendet so viel Säure, daß ein Säuregrad von 0,2–0,5° (auf 20 cm) erreicht wird. Nach COLLETTI und BODIN wird Phosphorsäure, nach M. DE CUYPER fein zerteilter Torf zum Ansäuern verwendet. Zuweilen kommen auch saure Melassen in den Handel. Diese sind meist mit säurebildenden Bakterien und Sporen verunreinigt. Zum Abtöten dieser und zum Entfernen der bereits gebildeten flüchtigen Säuren, die die Vergärung behindern können, werden solche Melassen am besten unter Zusatz von Schwefelsäure längere Zeit gekocht. L. RIVIERE (*Z. f. Spirit.* 1909, 437) befreit die Melasse durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder Aluminium-, Zink- oder Magnesiumsalze der Kieselfluorwasserstoffsäure vom Kalium. Die alkalifreien Melassemaischnen sollen besser vergären und in höheren Konzentrationen vergoren werden können als gewöhnliche Melassen. HEINZELMANN prüfte dieses Verfahren nach und fand, daß die vom Kalium befreiten Melassen eine größere Alkoholausbeute und bessere Spiritusqualität liefern.

Die Einleitung der Gärung erfolgt häufig durch Zusatz von Bierhefe. Diese eignet sich hierfür besonders, da sie in der Melasse häufig vorkommende Zuckerart, die Raffinose, zu vergären. Man verwendet sie im flüssigen oder abgepreßten Zustande, muß aber dafür sorgen, daß sie stets frisch zur Verfügung steht und aus einer guten Brauerei stammt, in der mit Reinheite gearbeitet wird. Nach HEINZELMANN verwendet man bei der Vergärung von Melassen mittels Bierhefe zweckmäßig Weizenkleie als Zusatz. Diese wird mit einem geringen Malzzusatz und Wasser langsam auf 63° gebracht und nach kurzer Zeit auf 75° erhitzt, bei welcher Temperatur sie zur Pasteurisation einige Zeit stehen bleibt. Diese Kleie gibt man mit der Bierhefe zur ersten Maische. HEINZELMANN verwendet auf 6000 l Maische 25 kg Kleie und 50 kg Bierhefe, doch kann man auch mit wesentlich weniger Bierhefe auskommen. Häufig wird die Maische zu Anfang der Gärung gelüftet. Vielfach verarbeitet man auch in der Melassebrennerei als Hefenährstoff einen durch Selbstverdauung aus Bierhefe bereiteten Extrakt. In neuerer Zeit verwendet man an Melasse gewöhnte Hefen. Nach MAECKER-DEIBROCK bereitet man für einen Maischraum von 50000 l täglich aus 45 kg Roggenschrot, 15 kg Malz und Wasser ca. 200 l Hefenmaische, läßt 1½ Stunden bei 62,5° zur Verzuckerung stehen, säuert entweder durch Pilzsäuerung oder durch Zusatz technischer Säuren und stellt mit Reinzuchtbrennerei- oder Weinhefe an. Mit dieser Hefe werden, nachdem zur Bereitung der neuen Hefe ca. 50 l abgenommen sind, ungefähr 5000–6000 l gut gekochte, mit Schwefelsäure auf 1,2–1,3° angesäuerte Melasselösung angestellt. Die Konzentration der Melasselösung erhöht man allmählich von 18 auf 27° Balling. Während der Gärung wird die Hefenmaische zweckmäßig etwas gelüftet. Von dieser Hefenmaische wird ein Teil zurückbehalten und zum Anstellen der neuen Hefenmaische mitverwendet. Die Gärung der Melassemaischnen wird bei ziemlich warmen Temperaturen eingeleitet, dann so weit abgekühlt, daß die Temperatur von 30° nicht überschritten wird. Die häufig während der Angärung geübte Lüftung der Maischen ist nicht unbedingt nötig. Zu Beginn der Gärung tritt meist Schaumbildung ein, die durch Fettzugabe gedämpft werden muß. Zuweilen treten in der Melassebrennerei Betriebsstörungen auf. Eine der gefährlichsten ist die sog. Salpetergärung. In diesem Falle bildet sich aus salpetersauren Salzen infolge von Bakterienwirkung salpetrige Säure, die die Hefe abtötet und so die Gärung unterbricht. Häufig ist auch Schwergärigkeit der Melassen die Ursache von geringen Alkoholausbeuten. Die Schwergärigkeit wird oft durch den Gehalt der Melasse an

Hefeschädlingen bedingt, zuweilen ist auch die chemische Zusammensetzung der Melasse die Ursache davon. Die scheinbare Vergärung der Melassen liegt ziemlich hoch. Je nach der Konzentration der Maischen wird eine Vergärung von 3,0 bis 7,5° Balling erreicht. Am besten läßt sich die Beendigung der Gärung durch Polarisation feststellen. Gut vergorene Maischen zeigen meist eine Rechtsdrehung von unter 0,1 im 100 mm-Rohr bei 20°.

In größeren Melassebrennereien verwendet man meist Reinzuchthefen, die man selbst in Reinzuchtapparaten züchtet.

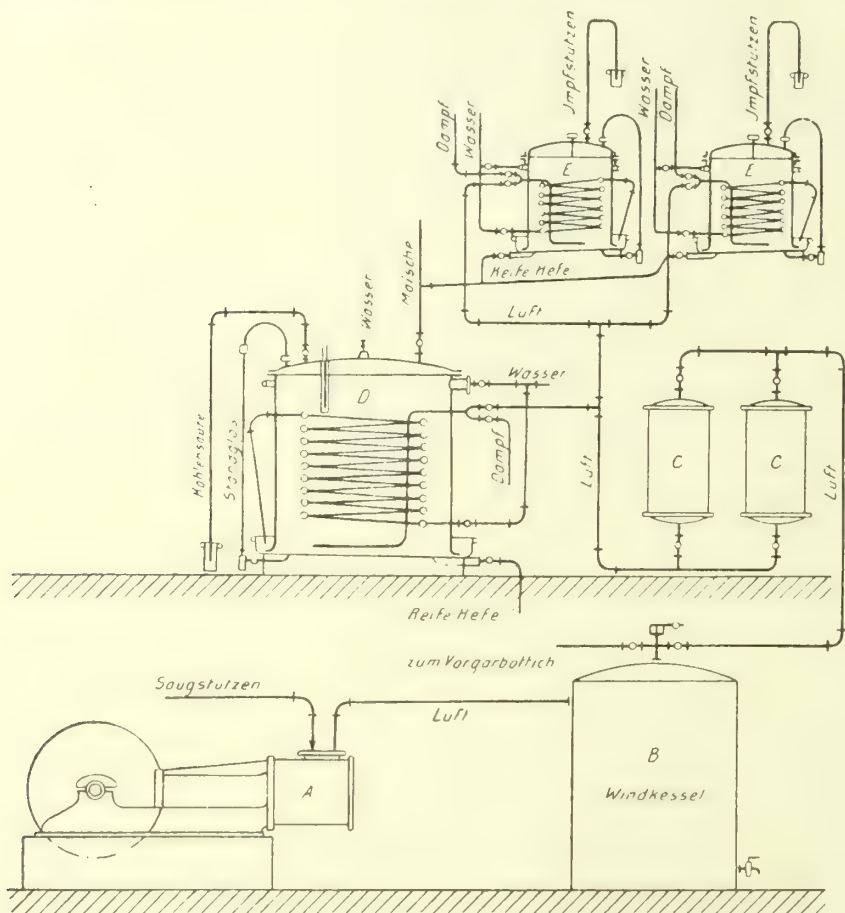


Abb. 259. Schema einer Hefereinzuchtanlage der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA.

Abb. 259 zeigt eine solche Reinzuchtanlage, hergestellt von der MASCHINENBAUAKTIENGESellschaft GOLZERN-GRIMMA. Sie besteht aus dem Luftkompressor A, dem Windkessel B, den Luftfiltern C, den Reinzuchtapparaten D und E.

In den Reinzuchtapparaten wird die Hefe in aus Melasse und Hefeextrakt bereiteten Maischen gezüchtet. Man wählt einen Extraktgehalt der Maische von 17,5° Balling und läßt sie auf ca. 9,5° Balling vergären, nachdem sie mit Schwefelsäure auf 1,4° angesäuert ist. Aus den kleinen Reinzuchtapparaten kommt die Maische in den großen Apparat, dessen Maische annähernd dieselbe Zusammensetzung hat und ebenso weit vergoren wird wie die Maische in den kleinen Reinzuchtapparaten. Vom großen Apparat wird die Hefenmaische zum Anstellen der Maische im Vorgärbottich verwendet. Diese hat ebenfalls einen Extraktgehalt von 17,5° Balling, aber nur einen Säuregrad von 1,0°. Sie wird zum Anstellen der Hauptmaische benutzt. Die Heranzüchtung der zum Vergären der Maische notwendigen Hefe kann auch

in offenen Hefengefäßen ohne Reinzuchtapparate in aus Melasse und Hefeextrakt bereiteten Maischen, die entweder durch Milchsäurebakterien oder durch Zusatz von Schwefelsäure gesäuert sind, vorgenommen werden. In diesem Falle ist der häufigere Ersatz der Hefe durch frische Reinzuchtheife notwendig.

Nach EFFRONT, Brüssel (*D. R. P.* 146499), setzt man zur Melassemaische Harze, u. zw. 2–100 g auf 100 l Maische; schon mit 5 g Kolophonum auf 100 l Maische soll man guten Erfolg erzielen. Am besten wird das Harz in gelöster Form zugesetzt. Die Lösung bereitet man sich, indem man 1 kg Harz mit 200 g Kaliumhydroxyd und 5 l Wasser 1–2 Stunden kocht und dann mit Wasser auf 10 l verdünnt. Man kann auch Harzseifen oder harzhaltige Fettseifen verwenden. Der Harzzusatz erfolgt am zweckmäßigsten, wenn die Gärung beginnt. Auch zur Kunsthefe gibt man Harz, u. zw. doppelt soviel als zur Hauptmaische. Nach EFFRONT kann die starke Ansäuerung, das Kochen der Maische und der Zusatz von Hefenährstoffen beim Harzverfahren unterbleiben. Die Maischebereitung geschieht in der Art, daß man die Melasse mit der  $2\frac{1}{2}$ –3fachen Menge Wasser verdünnt und dann pro hl Maische 200–600 ccm einer 10%igen Harzlösung zugibt. Hefenmaische verwendet man pro hl Hauptmaische 20 l und setzt sie hinzu, wenn der Extrakt derselben bis zur Hälfte vergoren ist. Die Alkalität der Melassen wird bei diesem Verfahren durch Schwefelsäure beseitigt. Schwer vergärbare Maischen behandelt man nach EFFRONT mit Harzsäuren. Man erhält dieselben, indem man die alkalischen Harzlösungen mit einem Überschuß von Säuren versetzt. Man verdünnt die Melasse mit dem gleichen Volumen Wasser, erhitzt auf 100° und verwendet pro 100 kg Melasse ca. 100 g mit Wasser angerührter Harzsäuren.

### 3. Verarbeitung von Zuckerrohrmelasse.

Die Zuckerrohrmelasse entspricht in ihrer Zusammensetzung der Rübenzucker- melasse, doch enthält sie wesentlich andere Geschmacks- und Geruchsstoffe. Dem- entsprechend besitzt der daraus bereitete Spiritus einen ganz anderen Charakter als der Rübenmelassespiritus. Während letzterer auch durch die besten Reinigungsmethoden nicht für die Branntweinbereitung geeignet gemacht werden kann, wird der Zuckerrohrmelassespiritus in Amerika vielfach zur Herstellung von Whisky benutzt. Auch dient die Zuckerrohrmelasse in einzelnen Gegenden zur Erzeugung von Edelbranntweinen, wie Rum und Arrak. Die Alkoholfabrikation aus Zuckerrohr- melasse wird genau ebenso ausgeführt, wie die aus Rübenmelasse, dagegen dienen zur Herstellung von Arrak und Rum besondere Methoden, die teilweise noch geheim gehalten werden.

#### a) Arrakfabrikation.

Ihre Heimat ist Java, wo in Batavia die feinste und teuerste Marke hergestellt wird (s. auch Trinkbranntwein). Dort befinden sich nach E. de KRUYFF (Indischer Mercur, 1909) nur wenige Brennereien, alle im Besitze von Chinesen, welche die Fabrikationsmethode als Geheimnis betrachten. Trotzdem man an den Küstenorten Javas genau wie in Batavia arbeitet, ist es nicht möglich, daselbst ein annähernd gleich gutes Fabrikat zu erzeugen. Man schiebt dies dem in Batavia verwendeten kalkhaltigen Wasser zu, nach anderer Ansicht soll die verschiedene Zusammensetzung der Melasse die Ursache sein. Sehr eigenartig wird die zur Vergärung benötigte Hefe bereitet. Als Ausgangsmaterial verwendet man Raggi. Dies besteht aus kleinen mehligen Kugeln, die aus Reismehl, Zuckerrohr, *Allium sativum* und *Alpinia galanga* bereitet werden. Man macht aus diesen Ingredienzien einen Teig, der nach 3 Tagen zu Kügelchen geknetet wird, die an der Sonne getrocknet werden. Diese enthalten

verschiedene Schimmelpilze, wie *Chlamydomucor oryzae*, *Rhizopus oryzae*, *Mucor javanicus*, und verschiedene Hefensorten, von denen *Saccharomyces Vordermanni* und *Monilia javanica* am häufigsten vorkommen.

Zur Bereitung der Hefe wird roter Reis in offenen Pfannen über freiem Feuer gar gekocht und dann zum Abkühlen ausgebreitet.

Nach Abkühlung des Reises werden mehrere Raggikugeln zerstoßen und dem Reis beigemischt. Das Gemisch kommt in hölzerne Töpfe mit doppeltem Boden. Auf den oberen Boden kommt eine Matte und auf diese der Reis. Der Reis wird dann wiederum mit einer Matte bedeckt. In diesen Töpfen bleibt die Masse 2 Tage, wobei die Stärke durch die Schimmelpilze verzuckert wird und die Hefen sich unter starker Temperatursteigerung (bis auf 50°) vermehren.

Zur Maischbereitung benutzt man Rohrzuckermelasse; Zusammensetzung s. Rohstoffe.

Man verdünnt dieselbe mit dem warmen sog. Kaliwasser in hölzernen Gefäßen. In das erste Gärgefäß kommen 48 l Melasse, 150 l Wasser und die Anstellhefe. Die Melasse wird nicht neutralisiert. Nach 24 Stunden wird die Masse in ein zweites Gefäß übergeführt und eine Mischung aus 224 l Melasse und 672 l Wasser zugefügt. Nach weiteren 24 Stunden wird die Masse in ein drittes Gefäß gesiebt und 200 l Melasse und 280 l Wasser zugefügt. Nach weiteren 24 Stunden werden 200 l Melasse zugefügt und die Maische noch 3 Tage der Gärung überlassen. Nach Beendigung der Hauptgärung wird die Maische in unglasierte Steintöpfe von 20 l Inhalt übergeführt. In diesen Töpfen wird die Masse 9 Tage der Nachgärung überlassen. Während der Nachgärung geht die alkalische Reaktion der Maische in saure über. Die bei der Gärung zuerst auftretende Hefe wird bald durch *Saccharomyces Vordermanni* und *Monilia javanica* verdrängt. Während der Nachgärung sterben sie ab, und Bakterien kommen auf.

Die Destillation geht in kupfernen Destillierblasen über freiem Feuer vor sich, die mit einem einfachen Kühler verbunden sind. Man fängt den Alkohol so auf, daß ein 50%iges Produkt erhalten wird, das übrige wird gesondert aufgefangen und nochmals destilliert. Mit diesem Destillat wird dann der 50%ige Arrak auf 60–66% gebracht. Die Lagerung findet in hölzernen Fässern statt.

#### b) Rumfabrikation (s. a. Trinkbranntwein).

Rum wird hauptsächlich in Jamaica, Barbados, Cuba, Puerto Rico, Britisch Guayana, Niederländisch Guayana und Mauritius erzeugt. Als Rohmaterial dient neben Zuckerrohrmelasse der Saft des Zuckerrohres, Auswaschungen, Aoschaum und andere Rückstände von der Rohrzuckerfabrikation.

Die Maischen werden mit Schwefelsäure angesäuert und in einer Konzentration von 6–19° Balling vergoren. Die Vergärung wird durch direkte Anstellung mit aus Europa eingeführter Hele durchgeführt. Zur Destillation werden teils einfache Blasenapparate, teils kontinuierliche Apparate verwendet. Dem fertigen Branntwein werden noch Essenzen zugesetzt. Die Farbe wird durch Couleur- oder gebrannten Zucker erzeugt. Zum Export kommt eine 75–80%ige Ware.

#### 4. Obstbrennerei.

Aus jeder zuckerhaltigen Frucht kann durch Vergärung Branntwein bereitet werden, der je nach dem Geschmacksstoffe der Frucht einen besonderen Charakter erhält. Der für die Branntweinerzeugung wertbestimmende Bestandteil der Frucht, der Zucker, ist in den einzelnen Fruchtarten in verschiedener Menge vorhanden

(s. Rohstoffe) und schwankt auch bei den einzelnen Arten selbst außerordentlich. Seine Menge ist vor allem von der Witterung während der Wachstumsperioden und vom Reifezustand bei der Ernte abhängig. Infolge ihres hohen Preises eignen sich nicht alle Früchte zur Branntweinbereitung, viele nur in Jahren besonders reichlicher Ernten. Zur Alkoholgewinnung selbst können sie infolge des hohen Preises der Rohmaterialien nicht verwendet werden. Die Arbeitsweise ist die denkbar einfachste und hat sich seit einem Jahrhundert nicht wesentlich verändert. In den meisten Fällen überläßt man die Früchte der Selbstgärung. In neuerer Zeit finden auch Reinfäulen und spezielle Weinhefen zur Vergärung der Maische Verwendung. Die Früchte müssen je nach der Art zerkleinert werden. Apfel, Birnen etc. werden zerrieben, Steinfrüchte werden zerstampft oder gequetscht, wobei besonders darauf Rücksicht genommen werden muß, ob die Kerne mit zerstoßen werden sollen oder nicht. Vielfach werden auch nur die Rückstände von der Obstweinbereitung, so die Treber bei der Apfel- und Birnenweinbereitung, vergoren. In fast allen Fällen gibt man die zerkleinerte oder zerquetschte Masse in Fässer oder Zementgruben und überläßt sie derselbst der Gärung. Sie tritt je nach der Menge der den Früchten anhaftenden Hefezellen früher oder später ein. Nach beendeter Gärung wird die Masse in einfachen Destillationsapparaten (s. Destillation) abgebrannt, oder man hebt die Maische noch mehrere Wochen oder Monate luftverschlossen auf. Im letzten Fall soll ein Branntwein mit ausgeprägtem Aroma- oder Fruchtgeschmack, der sog. Spätbrand, erhalten werden. Die in Deutschland am meisten hergestellten Obstbranntweine sind Zwetschenbranntwein und der Kirsch. Zur Herstellung des Zwetschenbranntweines verwendet man meist die sog. Hauszwetschen mit ihren verschiedenen Abarten und verschiedene Sorten Pflaumen. Zu feinerem Branntwein nimmt man Mirabellen, Reineclauden und Pfirsiche. Meist wird ein Drittel der Kerne mitgequetscht. Zur Kirschbereitung werden in Deutschland meist die kleinfrüchtigen roten und schwarzen Waldkirschen verwendet. In der Schweiz benutzt man meist großfrüchtige Sorten. Bei der Kirschbereitung werden die Steine meist nicht mit zerstoßen. Nur bei geringen Qualitäten, die einen ausgeprägten Blausäuregeschmack haben sollen und zum Verschnitten dienen, werden dieselben mit zerstoßen.

Zur Erzeugung von Branntwein aus Obsttreibern werden die letzteren häufig mit Zucker versetzt.

Außer den Früchten können auch zuckerhaltige Wurzeln Verwendung zur Branntweinfabrikation finden. In Süddeutschland sind es besonders die Wurzeln verschiedener Gentianeen, die zur Erzeugung des sog. Enzians verwendet werden. Die Wurzeln hierzu werden spez. von *Gentiana bavarica*, *lutea* und *punctata* während der Blütezeit, wo sie am meisten Zucker enthalten, von Juli bis September geerntet. Sie werden von der Erde durch Waschen gereinigt, zernackt und pro Zentner Wurzeln mit 100 l warmem Wasser vermengt. Die Maische überläßt man der Selbstgärung. Die Gärräume müssen häufig geheizt werden. Der Branntwein wird durch zweimalige Destillation erhalten. Er wird häufig mit Korn- oder Kartoffelspiritusschnitt. Nicht selten wird auch der Maische bereits Zucker zugesetzt, um einen höheren Alkoholgehalt und dadurch höhere Ausbeute zu erzielen.

#### Verarbeitung von *Morrea flowers*.

In Indien wird aus den Blüten der *Bassia latifolia* in großen Mengen Alkohol bereitet. Die Brennereien sind in den verschiedenen Distrikten meist an bestimmten Orten vereinigt, damit der Regierung die Kontrolle erleichtert wird. Die des Bombay-Distriktes liegen in Uran. Es waren früher 19, sie sind aber jetzt auf

6 zusammengeschmolzen. Sie werden von Parsen betrieben, der einzigen Sekte in Indien, deren Religion die Fabrikation von Alkohol nicht verbietet. Hergestellt wird nur Trinkbranntwein. Die Mowra flowers wachsen in Mittelindien in Wäldern. Es sind kolossale Bäume mit fleischigen Blüten. Die Frucht ist wie ein sog. Holzapfel. Nach der Befruchtung fällt die Blütenkrone ab und wird mit Regierungserlaubnisschein gesammelt. Die Blüten werden in Mauersteinschuppen auf Holzfußboden gelagert. Sie klumpen zusammen und nehmen allmählich eine schwarze Farbe an. Die Verarbeitung und Einrichtung der Brennerei ist sehr primitiv. Zunächst wird abgebrannte Maische durch 12 Stunden langes Stehenlassen und Umrühren an der Luft abgekühlt. Dann kommt sie in den Gärbottich, wo sie wiederum 24 Stunden stehen bleibt, dann wird sie, wenn sie auf 31° abgekühlt ist, mit der doppelten Menge Süßwasser verdünnt und bei 29° mit den Mowras versetzt. Man überläßt die Masse der Selbstgärung, die schon kurze Zeit nach dem Einschütten einsetzt. Es gehen dann Extraktion und Gärung gleichzeitig vor sich, so daß trotz der intensiven Gärung der Extrakt im Anfang steigt. Während der Gärung kommen die Blüten hoch und werden 3mal am Tage nach unten gestoßen. Die Gärung dauert 3 bis 6 Tage. Abgebrannt wird die Maische auf einfachen Destillierapparaten, u. zw. meist 2mal. Der Branntwein wird dann durch Filtration über Kohle und Soda nochmals gereinigt. Die Ausbeuten sind bei dieser Arbeitsweise natürlich nicht übermäßig hoch. In neuerer Zeit versucht man nach europäischen Grundsätzen zu arbeiten, was aber ziemlich beschwerlich ist, da in den meisten Gegenden kein kaltes Wasser zur Verfügung steht. Man verwendet jetzt häufig nicht mehr Selbstgärung, sondern arbeitet mit aus Deutschland bezogener Rein- resp. Trockenhefe.

#### Verarbeitung von Datteln.

Die Datteln werden im Orient in großen Mengen zur Branntweinbereitung verwendet. Nach ELLRODT werden sie am besten in der Weise verarbeitet, daß man sie eine halbe Stunde lang mit Wasser kocht. Es geschieht dies zweckmäßig in einem mit Rührwerk versehenen liegenden Dämpfer. Man läßt dann die Kerne absitzen und gießt die Maische von diesen in den Gärbottich ab. Zum Vergären benutzt man aus Dattelmaische und etwas Malz bereitete Hefenmaische, die durch bakterielle Säuerung oder technische Säuren gesäuert werden kann.

#### Verarbeitung seltenerer zuckerhaltiger Rohmaterialien.

Es gibt noch eine große Anzahl von zuckerhaltigen Rohmaterialien, die jedoch meist nur in bestimmten Gegenden und auch da verhältnismäßig selten Verwendung finden. Zu diesen gehören die Zichorienwurzeln, die Mohrrüben, Korinthen, Johannisbrot, Feigen, Asphodillwurzeln, Meerzwiebeln, die Früchte von Cactus opuntia, Sorghrohr, Grünmais, Krapp, Melonen, Früchte des Erdbeerbaumes, Kakaofruchtleich und Agaven. Die Verarbeitung dieser Rohstoffe ist sehr verschieden, beruht jedoch im Prinzip immer darauf, daß eine verhältnismäßig leicht flüssige Maische bereit wird, die entweder der Selbstgärung überlassen oder mit direkter Hefe (häufig Bierhefe) oder Kunsthefe vergoren wird.

### III. Zubereitung alkoholhaltiger Rohstoffe.

Am einfachsten ist die Gewinnung des Alkohols aus alkoholhaltigen Rohstoffen, da er aus diesen durch einfache Destillation isoliert werden kann. Besonders häufig wird sie in Wein produzierenden Ländern wie Frankreich und Italien gehandhabt. In Deutschland finden hierfür nur Abfälle bei der Wein- und Bier-

bereitung Verwendung, während der Wein hauptsächlich zur Kognakerzeugung dient (s. auch Trinkbranntwein.)

**Kognak.** Die Branntweinbereitung aus Wein ist die älteste bekannte Art der Alkoholgewinnung. Sie hat sich allmählich auf die hauptsächlich Weinbaugebenden Länder verbreitet und ist speziell in Frankreich zu Hause. Vermutlich leitet sie auch von der französischen Stadt Cognac ihren Namen her. Laut Verordnung der französischen Regierung vom 1. Mai 1900 dürfen die Bezeichnungen Kognak, Kognakbranntwein, Charente-Branntwein nur solche Branntweine führen, welche aus Wein der Departements Charente Interieure, la Charente, la Dordogne oder Deux Sevres hergestellt sind. In Deutschland darf als Kognak nur Trinkbranntwein in den Handel kommen, der ausschließlich aus Wein hergestellt ist und mindestens 38 Vol.-% Alkohol enthält. Verwendet werden dazu meist leichte, nicht zu alte Weine, die jedoch nicht mehr in Gärung sein dürfen. Auch eignen sich Weine, die auf Trebern gegoren haben, nicht hierzu. Schadhafte Weine können nicht verwendet werden, ausgenommen leicht essigstichige, die häufig ein ganz gutes Aroma liefern. Die Qualität des Kognaks hängt sehr von der Art der Destillation ab. Bei guten Weinen wird durch einmalige Destillation der Kognak gewonnen, der Nachlauf wird gesondert aufgefangen. Bei geringen Weinen wird das Destillat nochmals rektifiziert. Vor- und Nachlauf wird dann nicht zur Branntweinbereitung verwendet, sondern anderen Weinen zugefügt. Die Destillation wird meist mit Blasenapparaten vorgenommen (s. Destillation). Der frischbereitete Kognak ist farblos. Die gelbe Farbe erhält er durch Lagern in Eichenfässern oder durch Couleur.

Weinhefe, Bierhefe, Tropfbier etc. werden ebenfalls auf Alkohol verarbeitet, indem er aus ihnen in Blasenapparaten oder kontinuierlich arbeitenden Apparaten abdestilliert wird.

#### **IV. Erzeugung von Alkohol aus Holzaabfällen, Sulfitlaugen, Torf.**

1. **Holzaabfälle.** Um aus Holzaabfällen Alkohol erzeugen zu können, muß die Cellulose erst in gärungsfähigen Zucker verwandelt werden. Daß dies möglich ist, ist bereits seit ca. 100 Jahren bekannt. Schon im Jahre 1819 stellte BRACONOT durch Erhitzen von Holzaabfällen mit Schwefelsäure eine zuckerhaltige Masse her. 80 Jahre später erhielt SIMONSEN ein Patent (*D. R. P.* 92079) auf die Umwandlung der Cellulose in Zucker durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Sägemehl. SIMONSEN hatte 1898 gefunden, daß reine Cellulose beim Erhitzen mit 0,5–2% iger Schwefelsäure unter erhöhtem Druck bis zu 45% in Zucker umgewandelt wird, während ECKSTRÖM (*D. R. P.* 193112) starke Schwefelsäure benutzt. Im Jahre 1900 stellte A. CLASSEN fest, daß durch die Einwirkung wäßriger schwefliger Säure unter Druck die Cellulose des Holzes bei einer Temperatur von 120–140° in Glykose verwandelt werde. Einige Fabriken zur Erzeugung von Spiritus nach dem CLASSENSchen Verfahren wurden in Amerika gebaut. Die Einrichtung bestand aus einem Säureerzeugungsapparat, einem Converter, in dem die Einwirkung der Säure auf das Holz erfolgte, einer Auslaugebatterie, Neutralisationsgefäße, Carbotischen und Destillierapparat. Nach diesem Verfahren wurden die Holzaabfälle in den Converter geschüttet und mit einer gesättigten Lösung schwefliger Säure versetzt. Die Temperatur im Innern wurde allmählich auf 143–149° gesteigert und die Masse 4–6 Stunden dieser Einwirkung überlassen. Dann wurde die schweflige Säure durch Dampf in die Absorptionsgefäße geblasen. Den Spanen wurde im Auslaugegefäß der Zucker entzogen. 100 kg Holzaabfälle lieferten 17,5–26 kg Zucker. Die saure

Flüchtigkeit wurde neutralisiert und vergoren. Die Ausbeute betrug aus 100 *kg* Holzabfällen 7,5–8,5 *l* Alkohol. Durch MALCOLM EWEN und G. H. TOMLINSON wurde dieses Verfahren verbessert. Es unterscheidet sich von dem CLASSENSchen Verfahren dadurch, daß in den Convertern ungefähr 1% vom Gewicht des Holzes an gasförmiger schwefliger Säure durch ein mit Löchern versehenes Rohr eingepreßt wird. Wenn dies geschehen ist, wird Wasserdampf zugeführt, bis der Druck auf 7 *Atm.* gestiegen ist. Bei diesem Verfahren wird die Hydrolyse in 40–45 Minuten beendet. Dann wird der Dampf und die Säure in die Absorptionsgefäße geblasen und das Holz wie beim CLASSENSchen Verfahren weiter behandelt. Die zum Vergären fertigen Maischen enthielten nach einem Versuch von R. F. RUTIAN (*J. Ch. I.* 1909) 5–6% Zucker, Schwefelsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Furfurol und aromatische Verbindungen. Bei diesem Versuche wurden der Lösung als Hefenährstoffe Malzkeime zugefügt. Erzielt wurden nur ca. 80% der theoretischen Ausbeute, u. zw. 8,05 *l* pro 100 *kg* Holztrockensubstanz und 5,5 *kg* auf 100 *kg* Holzabfälle.

Nach den neuesten Angaben von R. von DEMUTH (*Z. angew. Ch.* 1913, 786) wird das CLASSENSche Verfahren in Amerika nicht mehr ausgeübt, sondern die Hydrolyse der Sägespäne ausschließlich mittels verdünnter Schwefelsäure in kugelförmigen rotierenden Digestoren vorgenommen, die mit säurefesten Façonziegeln ausgekleidet sind. Um eine Zersetzung des bereits gebildeten Zuckers zu verhindern, wird möglichst rasch gearbeitet und nur so lange Dampf unter Druck eingeleitet, bis eine bestimmte Menge Cellulose hydrolysiert und ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist, was nach ca. 1 Stunde der Fall ist. Das hydrolysierte Holz wird hierauf in einer Diffusionsbatterie ausgelaugt, und nach dem Auspressen als Feuerungsmaterial verwendet. Der Holzsaft wird mit Ätzkalk annähernd neutralisiert, geklärt und mit Hefe, die in aus Roggen und Malz bereiteten Maischen erzeugt wird, vergoren unter Zusatz von abgekochten Malzkeimen.

Der vergorene Holzsaft wird schließlich wie jede vergorene Maische destilliert und der erhaltene Alkohol rektifiziert. Es wird Sprit gewonnen, der nur Spuren von Fuselöl und Estern enthält und von sehr guter Beschaffenheit ist. Als Nebenprodukt wird aus 1000 *kg* Holz ca. 0,2–0,3 *kg* Terpentinöl gewonnen.

Die Ausbeuten betrugen 7,3–9,5 *l* Alkohol (100% ig) per 100 *kg* Holztrockensubstanz. In Georgetown soll die gegenwärtige Jahresproduktion 2 Mill. *l* 100% igen Alkohols betragen und per Gärbottich im Durchschnitt ca. 2300 *l* 100% igen Alkohols liefern.

OST und WILKENING (*Ch. Ztg.* 1910, 461) fanden, daß bei den zur Umwandlung der Cellulose in Zucker nötigen Temperaturen der gebildete Traubenzucker zum Teil wieder zerstört wird; bei 120–145° wird der Traubenzucker bereits in Säuren und Huminstoffe verwandelt. Nach ihren Versuchen kann man die Verzuckerung bei 120° bereits in 2 Stunden erreichen. Theoretisch müßte man aus Cellulose 111% Dextrose erhalten. OST und WILKENING erhielten verschiedentlich über 100%. Nach GENTZEN und ROTH werden die Holzabfälle bei einem Drucke von 3–4 *Atm.* 10–30 Min. lang mit Ozon im Autoklaven behandelt und dann mit Mineralsäuren einem je nach der Art der Holzabfälle verschiedenen Dampfdrucke ausgesetzt. Nach diesem Verfahren sollen 100 *kg* Holz 34–40 *kg* vergärbaren Zucker liefern.

In Frankreich wird nach einem Berichte von G. BORDE im General Electr. Review Sept. 1909 Holz verarbeitet nach einem Verfahren, das neben Essigsäure und festen Rückständen noch 7,85 *l* Alkohol liefert. Nach der Hydrolyse und nach der Entfernung der schwefligen Säure wird in einem Separator die Essigsäure

durch Dampf aus der Masse ausgetrieben, hiernach wird neutralisiert und vergoren. Die Rückstände sollen ein brauchbares Viehfutter sein (?).

Der aus Holz hergestellte Feinsprit soll keinerlei Holzgeruch oder Holzgeschmack besitzen. Er enthält Aldehyd und Furfurol, soll aber frei von Fuselöl sein.

2. Sulfitlauge. Nach GÖSTA ECKSTRÖM (Svensk Kemisk Tidning 1909, Nr. 7) wird die Sulfitlauge dadurch hergestellt, daß man gemahlenes Holz mit einer Lösung von Calciumbisulfit und freier schwefliger Säure ca. 18 Stunden bei 135–140° behandelt. Hierbei geht das Lignin und ein Teil der Cellulose in Lösung, der größte Teil wird nicht angegriffen. Aus 24000 kg absolut trockener Holzsubstanz erhält man 100 cbm Sulfitablaugen und 11800 kg Sulfitcellulose. Die Sulfitlauge besitzt das spez. Gew. 1,05 und enthält nach ECKSTRÖM im Liter 100–115 g organische Stoffe, darunter 2½% Zucker und 12–15 g Mineralstoffe. Von den 2½% Zucker sind 1,6% vergärbbar, 0,5% nicht vergärbbar. Nach STUTZER (Z. f. angew. Ch. 1909, 1999) enthält die Sulfitlauge 120 g organische Stoffe und 15 g Mineralstoffe. Die Sulfitlauge wurden früher in Wasserläufe abgelassen und verunreinigten sie im hohen Maße. Es war daher schon lange das Bestreben vorhanden, diese Abflauge irgend einer Verwertung zuzuführen. Bereits 1891 erhielt MITSCHERLICH auf die Gewinnung von Spiritus aus Sulfitlauge ein Patent (D. R. P. 72161), das sich jedoch nicht bewährte. H. WALLIN nahm 1907 ein schwedisches Patent hierauf (26825). Er verwendete als Hefenährmittel Malz, worauf wahrscheinlich seine etwas höhere Ausbeute zurückzuführen ist. Das neueste Verfahren von GÖSTA ECKSTRÖM findet bereits in Schweden Anwendung. Nach ECKSTRÖM wird die schweflige Säure durch im Überschuß zugesetzten Kalk entfernt, worauf der Lauge organische und anorganische Hefenährstoffe zugeführt werden. Das beim Neutralisieren sich bildende Calciummonosulfit wird abfiltriert und zur Erzeugung von Calciumbisulfit verwendet. Ein Zehntel der bei der Gärung sich bildenden Hefe benutzt ECKSTRÖM zur Weiterzucht, während er aus der übrigen ein Hefenährmittel bereitet. Nach ECKSTRÖM enthält die vergorene Sulfitlauge 1,15% Alkohol. Auf 1000 kg Sulfitcellulose entfallen 8,3 cbm Sulfitlauge, wovon jedoch nur 6 cbm Verwendung finden. Auf die Erzeugung von 1000 kg Sulfitcellulose entfallen daher ca. 60 l reiner Alkohol, die aus den Sulfitablaugen gewonnen werden können. Zur Destillation werden kontinuierliche eiserne, innen emaillierte Apparate verwendet. Der Spiritus aus Sulfitlauge ist stark verunreinigt, was seine Verwendung zu Trinkzwecken ausschließt. In Deutschland ist durch die zu hohe Steuerbelastung die Verarbeitung der Sulfitlauge auf Spiritus noch unrationell. In Schweden dagegen sind seit 1912 bereits 3 Sulfitspiritfabriken in Betrieb, die 4340022 l Sprit aus den Abflauge der Sulfitzellstofffabriken herstellen sollen.

3. Torf. Nach dem Patente der Société anonyme „ORIGO“ in Brüssel, D. R. P. 204058, sollen nicht die Cellulose des Torfes, sondern die gummiartigen Substanzen desselben verzuckert werden. Der Torf wird in Autoklaven mit Wasser und Schwefelsäure behandelt. Auf 100 kg verwendet man 500 l Wasser und 6 kg Schwefelsäure von 53° Bé. und hält 40 Minuten unter einem Druck von 3 Atm. Nun wird die Masse in einem besonderen Behälter bis auf 3 g Säure im Liter neutralisiert. Dann stellt man mit Hefe zur Gärung an. Nach beendeter Gärung wird die Flüssigkeit von den festen Körpern getrennt und zur Wiedergewinnung der Schwefelsäure wieder in den Autoklaven gegeben. Der Alkohol läßt man durch einen Hahn in eine Rektifikationskolonne einweichen. Die feste Masse, die noch Alkohol enthält,

wird im Destillationsapparate entgeistet. E. FRESTADIUS und Baron J. FOCK führten in Wildmoor bei Aalberg in Jütland Versuche aus. Auf 225 kg Torfstreu wurden 450 l Wasser und 3 $\frac{1}{4}$  l Schwefelsäure verwendet. Man kochte die Masse 15 Minuten bei 3 *Atm.*, filtrierte den Saft ab, neutralisierte mit Kreide und vergor mit Hefe. 80,6 l des vergorenen Torfsaftes ergaben 20,6 l Destillat mit 5,5 % Alkohol. Nach ECKSTRAND wurden aus 100 kg trockenem Torf 6,5 l Alkohol erzielt (s. auch Torf).

Diese Verfahren erwiesen sich jedoch als nicht rentabel.

### ***V. Gewinnung des Rohspiritus durch Destillation.***

Die vergorene Maische, aus welchen Rohmaterialien sie auch immer hergestellt sein mag, enthält den Alkohol stets vermischt mit anderen Stoffen, von welchen er durch Destillation getrennt werden muß. Diese sind teils Bestandteile der Rohmaterialien, teils sind es Nebenprodukte der Gärung, teils Produkte der durch Bakterien oder sonstige Mikroorganismen hervorgerufenen Nebengärungen, teils Hefe selbst. Bei unvollständiger Gärung enthält die Maische auch noch Zucker und Dextrine. Die Trennung des Alkohols von der Maische kann man durch Destillation leicht erreichen, da der Siedepunkt des ersteren von dem des Wassers und dem der übrigen Bestandteile der Maische wesentlich verschieden ist. Er liegt bei 78,3°. Doch läßt sich aus den niedrig prozentigen Maischen nicht ohne weiteres reiner Alkohol gewinnen, da Alkohol-Wasser-Gemische beim Sieden Alkohol-Wasser-Dämpfe entwickeln, deren Gehalt an Alkohol zwar größer als in der erhitzten Flüssigkeit, aber doch immer noch mit Wasser gemischt ist. Die Siedepunkte derartiger Mischungen liegen zwischen denen des Alkohols und Wassers, u. zw. umso niedriger, je höher der Alkoholgehalt ist. Da bei der Destillation die zurückbleibende Flüssigkeit alkoholärmer wird, erhöht sich ihr Siedepunkt, und der Alkoholgehalt der Dämpfe wird immer geringer, bis die Maische alkoholfrei ist. Für die Siedepunkte der alkoholhaltigen Flüssigkeiten und den Alkoholgehalt der jeweiligen Dämpfe hat GRÖNING eine Tabelle ausgearbeitet, die von E. DÖNITZ für MAERCKERS „Brennereibetrieb“ erweitert wurde. Diese gibt den Siedepunkt und den Alkoholgehalt der Dämpfe an, die einem bestimmten Alkoholgehalt der Lösung entsprechen. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, enthält der Dampf einer Flüssigkeit mit einem Alkoholgehalte von 10 Vol.-% 57,2 Vol.-% Alkohol. Durch einmalige Destillation läßt sich jedoch nicht der ganze Alkoholgehalt mit einer Stärke von 57,2 Vol.-% gewinnen, da die zurückbleibende Flüssigkeit und die nachfolgenden Alkoholdämpfe fortgesetzt alkoholärmer werden, so daß das Gesamtdestillat, wenn die Maische vollkommen entgeistet ist, natürlich wesentlich alkoholärmer ist als das erste Destillat. Man muß daher, wenn man ein höher prozentiges Produkt erzielen will, das erste Destillat wiederholt destillieren. Nach MAERCKER-DEIBRUCK muß man eine Maische mit einem Alkoholgehalte von 11,3 % fünfmal destillieren, wenn man ein Destillat mit 83 Gew.-% erhalten will. Solange man noch nicht die modernen Destillierapparate kannte, war es daher nötig, das aus der Maische gewonnene Destillat wiederholt zu destillieren, wodurch gleichzeitig mit der Verstärkung auch eine Reinigung des Alkohols erzielt wurde.

Über die Prinzipien der Destillation und Rektifikation siehe unter dem Stichwort „Destillation“. An dieser Stelle sollen nur die in den einzelnen Betrieben gebräuchlichsten Apparate besprochen werden.

GRÖNINGS Tafel, erweitert durch C. DÖNITZ

Siede- temperatur °C	Alkoholgehalt				Siede- temperatur °C	Alkoholgehalt			
	der Flüssigkeit		des Dampfes			der Flüssigkeit		des Dampfes	
	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%		Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%
99,0	1,0	0,8	13,0	10,5	88,3	45,0	38,5	84,1	78,4
98,2	2,0	1,6	28,6	23,5	83,1	47,0	39,7	84,3	78,7
97,4	3,0	2,4	35,0	29,0	83,0	48,0	40,7	84,6	79,0
96,6	4,0	3,2	39,9	33,3	82,9	49,0	41,6	84,8	79,3
95,9	5,0	4,0	43,4	36,5	82,8	50,0	42,5	85,1	79,6
95,2	6,0	4,8	46,7	39,5	82,7	51,0	43,5	85,3	79,9
94,5	7,0	5,6	49,8	42,3	82,6	52,0	44,4	85,5	80,2
93,9	8,0	6,4	52,3	44,7	82,5	53,0	45,4	85,7	80,4
93,3	9,0	7,2	54,5	46,8	82,4	54,0	46,3	86,0	80,7
92,6	10,0	8,0	57,2	49,4	82,3	55,0	47,3	86,2	81,0
92,1	11,0	8,9	59,0	51,2	82,1	56,0	48,3	86,4	81,2
91,5	12,0	9,7	60,8	53,0	82,0	57,0	49,2	86,6	81,5
91,1	13,0	10,5	62,4	54,6	81,9	58,0	50,2	86,9	81,8
90,6	14,0	11,3	64,0	56,2	81,8	59,0	51,2	87,1	82,0
90,2	15,0	12,2	65,4	57,7	81,7	60,0	52,2	87,3	82,3
89,7	16,0	13,0	66,8	59,1	81,6	61,0	53,2	87,5	82,5
89,3	17,0	13,8	68,0	60,4	81,5	62,0	54,2	87,6	82,7
89,0	18,0	14,6	69,2	61,6	81,4	63,0	55,2	87,8	83,0
88,6	19,0	15,4	70,3	62,8	81,3	64,0	56,2	88,0	83,2
88,3	20,0	16,3	71,3	63,9	81,2	65,0	57,3	88,2	83,4
87,9	21,0	17,1	72,1	64,8	81,2	66,0	58,3	88,3	83,6
87,7	22,0	17,9	73,0	65,7	81,1	67,0	59,3	88,5	83,8
87,4	23,0	18,8	73,7	66,5	81,0	68,0	60,4	88,6	84,0
87,1	24,0	19,6	74,4	67,3	80,9	69,0	61,4	88,8	84,2
86,9	25,0	20,5	75,1	68,1	80,8	70,0	62,5	89,0	84,4
86,6	26,0	21,3	75,8	68,8	80,7	71,0	63,6	89,1	84,6
86,4	27,0	22,1	76,4	69,5	80,6	72,0	64,6	89,3	84,8
86,2	28,0	23,0	77,0	70,2	80,5	73,0	65,7	89,4	85,0
86,0	29,0	23,8	77,6	70,8	80,5	74,0	66,8	89,6	85,2
85,7	30,0	24,7	78,1	71,4	80,4	75,0	67,9	89,8	85,5
85,5	31,0	25,6	78,7	72,1	80,3	76,0	69,0	90,0	85,7
85,3	32,0	26,4	79,2	72,7	80,2	77,0	70,2	90,1	85,9
85,1	33,0	27,3	79,7	73,2	80,1	78,0	71,3	90,3	86,1
85,0	34,0	28,1	80,1	73,7	80,0	79,0	72,5	90,4	86,3
84,8	35,0	29,0	80,5	74,1	79,9	80,0	73,6	90,6	86,6
84,7	36,0	29,9	80,9	74,6	79,8	81,0	74,8	90,8	86,8
84,5	37,0	30,7	81,2	75,0	79,7	82,0	75,9	91,0	87,0
84,4	38,0	31,6	81,6	75,5	79,7	83,0	77,1	91,1	87,2
84,2	39,0	32,5	82,0	75,9	79,6	84,0	78,3	91,3	87,4
84,1	40,0	33,4	82,3	76,3	79,5	85,0	79,5	91,5	87,7
83,9	41,0	34,3	82,7	76,7	79,4	86,0	80,7	91,6	87,9
83,8	42,0	35,2	83,0	77,1	79,3	87,0	82,0	91,8	88,1
83,7	43,0	36,1	83,4	77,4	79,2	88,0	83,2	92,1	88,5
83,5	44,0	37,0	83,8	77,8	79,2	89,0	84,5	92,3	88,8
83,4	45,0	37,9	83,8	78,1	79,1	90,0	85,8	92,6	89,2

Diese berechneten Zahlen zeigen nach SOREL einige Abweichungen von den in der Praxis erhaltenen, namentlich bei den Flüssigkeiten mit niedrigem Alkoholgehalt.

Nach SOREL (C. r. 116, 603 [1893]) ist der Alkoholgehalt der Dämpfe folgender.

Vol.-% der Flüssigkeit	Vol.-% der Dämpfe	Vol.-% der Flüssigkeit	Vol.-% der Dämpfe
5,0	35,75	55,0	76,54
10,0	51,00	60,0	78,17
15,0	61,50	65,0	79,92
20,0	66,20	70,0	81,85
25,0	67,95	75,0	83,90
30,0	69,26	80,0	86,00
35,0	70,60	85,0	88,05
40,0	71,90	90,0	90,20
45,0	73,45	95,0	92,45
50,0	74,95	99,0	97,60

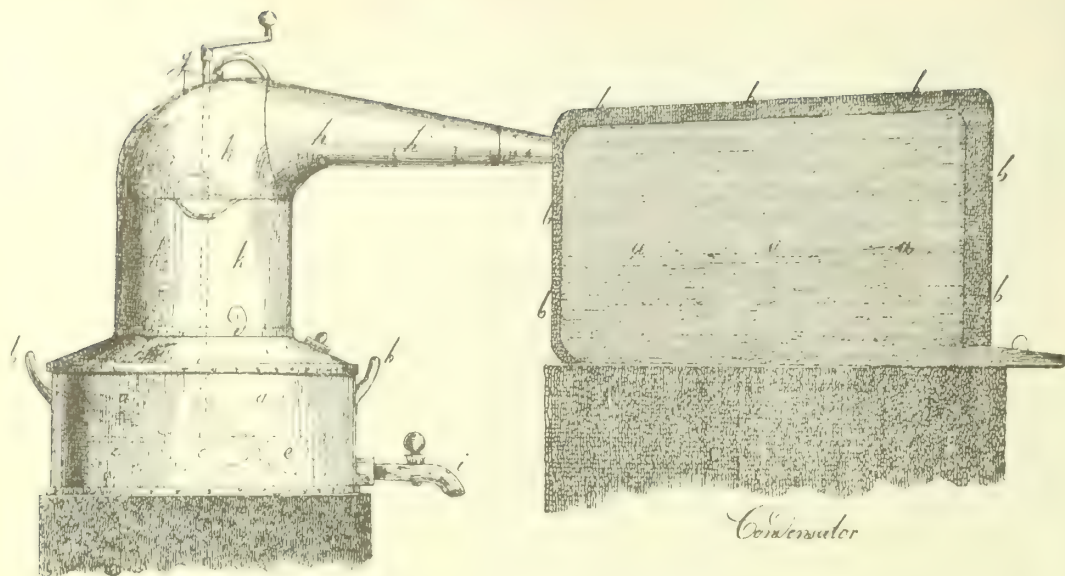


Abb. 260.

Abb. 260 zeigt einen Destillierapparat nach einem alten Stiche aus dem Jahre 1809. Dieser besteht aus der Blase, die mit einem Hahn zum Ablassen der Schlempe versehen ist, dem Helm und dem sog. Kondensator. Die Heizung geschah durch direkte Feuerung mit Holz. Einen bedeutenden Fortschritt brachte die Anwendung des Dampfes bei der Destillation; sie wurde ANTON PERRIER aus Cork in Irland im Jahre 1822 patentiert.

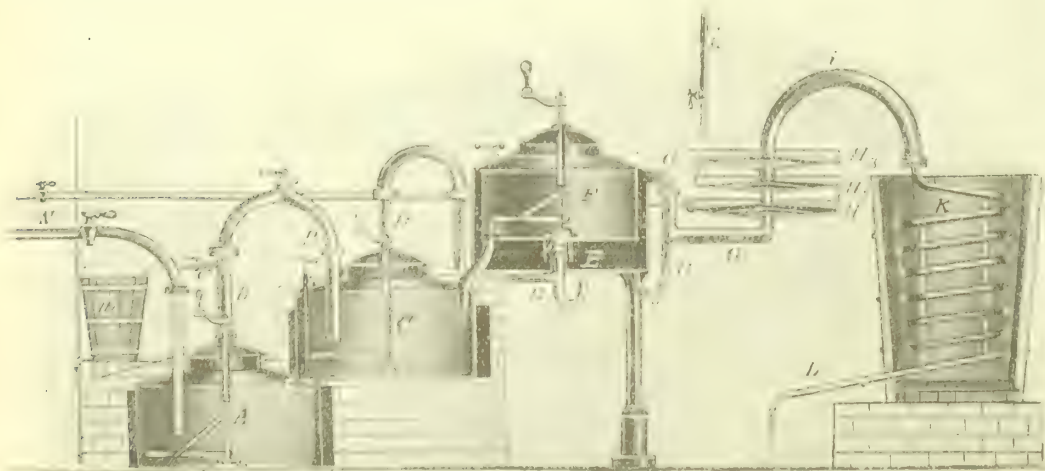


Abb. 261.

Von wesentlicher Bedeutung für die Entwicklung des Baues der Destillierapparate war die Erfindung des Zweiblasenapparates durch den Rittergutsbesitzer J. H. L. PISTORIUS in Weißensee bei Berlin im Jahre 1817. Dieser Apparat, der den Übergang zu dem jetzt allgemein in Großbetrieben verwendeten kontinuierlichen Apparat darstellt, wird mit einigen Abänderungen auch heute noch von verschiedenen kleineren und mittleren Betrieben benutzt.

Die Bedeutung dieses Apparates liegt darin begründet, daß in ihm die für eine wirksame Trennung des Alkohol-Wasser-Gemisches maßgebenden Momente zum ersten Male berücksichtigt worden sind, so daß es durch ihn ermöglicht wurde, durch einmalige Destillation einen höherprozentigen Alkohol zu erzielen.

Abb. 261 zeigt den PISTORIUSschen Apparat nach der Originalzeichnung des Werkes über Spiritusfabrikation von L'ÉPRESSION PISTORIUS. Die zu entgeistende Maische wird durch Vorwärmer *F* zugeführt und kann von dort in die Blase *C* und auch direkt in die Blase *A* fließen. Der Inhalt der letzteren wird durch drei bis vier zwei Seiten getriebene, um  $180^\circ$  umkehrbare Ventile mit dem Entweichen noch die Blase *C* hinüber zu führen in der Absicht, den Absatz und Anbreiten der Maische. Die aus *A* entwickelten geistigen Dämpfe streichen durch die Maische in *C* und bringen sie zum Sieden, indem ein Teil der Dämpfe kondensiert und ihre Wärme verliert, eine andere Teil tritt wird. Da hierbei hauptsächlich die Dämpfe der höher siedenden Flüssigkeiten verdichtet werden, so entweicht aus *C* ein Dampfgemisch, dessen Alkoholgehalt zwar noch gering, aber schon etwas erhöht ist. Durch Rohr *D* und den Stutzen *a* gelangt es in den „Rektifikator“ *E*, in welchem sich der Vorwärmer für die kalte Maische *F* befindet. Bei dem Umspülen der Trommel *F* verdichten sich die Dämpfe zum Teil und liefern ein Kondensat, das sich am Boden von *E* ansammelt, so daß die über dem Stutzen *a* befindliche Glocke *b* bald Tauchung hat. Von jetzt ab werden die zuströmenden Dämpfe gezwungen, durch dieses Kondensat hindurchzuströmen, wobei wiederum vorzugsweise Wasserdampf kondensiert und der Gehalt der Dämpfe an Alkohol erhöht wird. Das Dampfgemisch tritt nun durch *G* in eine Reihe hintereinander geschalteter flacher Becken *H*<sub>1</sub>, *H*<sub>2</sub> und *H*<sub>3</sub>, welche so mit Wasser bespült werden, daß nur ein Teil der Dämpfe verdichtet wird; es entsteht eine wasserreiche, alkoholarme Flüssigkeit, der „Lutter“ oder das „Phlegma“, welche durch *G* in den Rektifikator zurückläuft, während der alkoholreiche Dampf durch *i* in den Kühler *K* tritt und hier kondensiert wird. Die teilweise Verdichtung der Alkohol-Wasser-Dämpfe am Zentralkörper *G* bewirkt eine angereicherte Alkoholflüssigkeit, die „Dephlegmation“ genannt. Am unteren Ende *B* der ersten Blase ist ein Hahn *e* angeordnet, durch welchen von Zeit zu Zeit geprüft werden konnte, ob die Maische in *A* entgeistet war.

Aus diesem Zweiblasenapparat hat sich im Laufe der Zeit der kontinuierlich arbeitende Apparat entwickelt. Er besteht gewissermaßen aus einer größeren Anzahl (meist 12–13) Maischblasen, die kammerförmig gestaltet und übereinander angeordnet sind. Je zwei aufeinanderfolgende sind einerseits durch Überfallstutzen verbunden, die sich abwechselnd auf der einen und anderen Seite befinden, andererseits durch einen von der unteren Blase in die obere ragenden Stutzen, der sich in der Mitte befindet und oben durch eine Glocke überdeckt ist. In der obersten Kammer wird die Maische dem Apparat zugeführt. Sie breitet sich auf dem obersten Boden aus und fließt, wenn das Niveau hoch genug gestiegen ist, durch den Überfallstutzen in die nächsttiefere Kammer u. s. w. Der Dampf hingegen wird in der untersten Kammer durch ein Verteilerrohr in die Maische eingeleitet. Er entgeistet die hier befindliche Maische. Da für ihn die Überfallstutzen hydraulisch gesperrt sind, bleibt ihm nur der Weg durch die zentralen Stutzen nach oben übrig, doch muß er, da die über diesen Stutzen befindlichen Glocken Tauchung haben, auf jedem Boden durch die dort vorhandene Maische hindurchstreichen. Hierbei wird ein Teil des Dampfes kondensiert, die Maische erhitzt und zum Teil entgeistet, so daß auf jedem Boden eine Anreicherung des Alkoholgehaltes im aufsteigenden Dampfe erfolgt. Maische und Dampf werden also im Gegenstrom durch den Apparat geführt; die Zahl seiner Kammern ist so bemessen, daß die von dem untersten Boden abfließende Maische vollkommen entgeistert ist, sie fließt durch den Schlempeablauf oder Regulator in denselben Abfluß ab, wie oben frische Maische zugeführt wird.

Man unterscheidet beim kontinuierlichen Apparat zwei Systeme: das einteilige und das zweiteilige. Beim einteiligen Apparat befindet sich auf der Maischkolonne eine Rektifizierkolonne, beim zweiteiligen steht diese neben der Maischkolonne. Der einfachste kontinuierliche Apparat ist der unter Abb. 262 wiedergegebene von SAVAILLÉ.

Er besteht aus der Destilliersäule *A*, der Rektifiziersäule *B*, dem Kondensator *C*, dem Kühler *D*, dem Spiritusablauf *G* und dem Schlempeabfluß *E*. Bei ihm wird die vergorene Maische mittels einer Dampfmaishepumpe aus dem Gärbottich durch das Rohr *s* nach dem Kondensator *C* geleitet. Hier wird sie durch die aufsteigende Kolonne geleitet, wo der Dampf aus der Kolonne *A* abfließt.

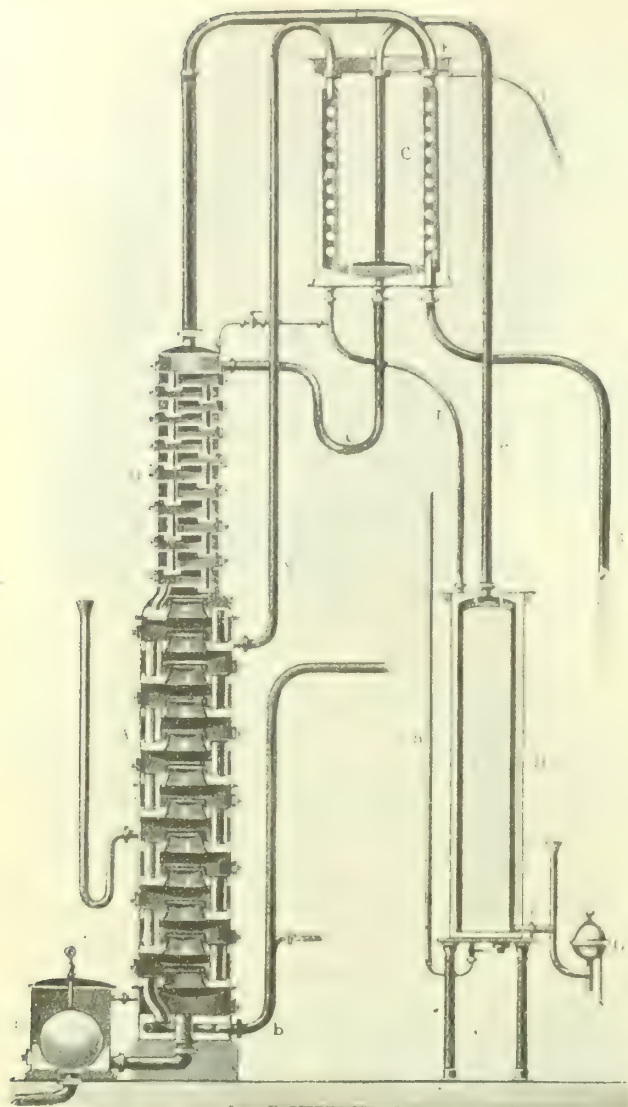


Abb. 262. Kontinuierlich wirkender Maischdestillierapparat nach SAVALLE.

lichst feine Tröpfchen erzeugt werden, welche fortlaufend von dem umgebenden Dampf wieder rektifiziert werden. Als Kühlmittel dient im unteren Teil Maische, welche dabei gleich vorgewärmt wird, und im oberen Teil Wasser.

Abb. 263 stellt den Simplexdephlegmator der Firma WAGENER, Cüstrin, dar, der, wie ersichtlich, eine flachgedrückte, viereckige Gestalt von geringen Dimensionen besitzt.

Die Größe dieses Dephlegmators beträgt:

Höhe	Breite	Stündliche Leistung
1,70 m	1,10 m	800 l
1,70 "	1,20 "	1200 "
2,05 "	1,40 "	1800 "
2,45 "	1,55 "	2500 "

Er zerfällt in die Maischabteilung und die Wasserabteilung. Die Maischeabteilung besteht aus messingenen Kammerwänden *e*, in welche horizontale kupferne Röhren *a* mit rhombischem Querschnitt eingelötet sind. Diese Röhren sind an den Schmalseiten der Kammerwände durch Deckel

sie selbst angewärmt wird und dann durch das Rohr *S* in die oberste Kammer der Maischkolonne *A* gelangt, von wo sie von Kammer zu Kammer läuft. Die von unten aufsteigenden Dämpfe gelangen aus der obersten Kammer der Maischsäule in die Rektifizierkolonne *B*, welche von oben her mit dem Kondensat aus *C* berieselt wird und aus mehreren Kammern mit Überlaufstutzen besteht, deren Böden siebartig durchlöchert sind. Jedes Sieb hält eine dünne Flüssigkeitsschicht zurück, durch welche die von unten aufsteigenden Dämpfe hindurchstreichen. Die an Alkohol angereicherten Dämpfe treten aus der obersten Kammer in den Kondensator *C* über, wo sie eine teilweise Kondensation erfahren; das alkoholarme Kondensat, der „Lutter“, kehrt durch das Rohr *c* wieder in die Rektifizierkolonne zurück, während die alkoholreicheren Dämpfe durch *e* in den Kühler gelangen und durch *G* kondensiert ablaufen.

Derartige Apparate benötigen einen sehr hohen Raum. Man war daher mit Erfolg bemüht, unter stärkerer Ausnutzung des Dephlegmationsprinzips solche Konstruktionen zu schaffen, die bei gleicher Leistung einen geringeren Raum beanspruchen. Die so entstandenen modernen „Dephlegmatoren“ ersetzen die Rektifikationskolonne und den Kondensator zugleich. Ihr Prinzip beruht darauf, daß in den aus der Maischkolonne aufsteigenden Dämpfen durch teilweise Verdichtung mög-

und Bugel geschlossen. Das Maischrohrsystem wird an den Seiten durch eine Reihe kleinerer Wellblechwände *d* eingefast. Die Wasserabteilung besteht aus einem gußeisernen Kasten *B* mit gewellten Seiten, in welche in horizontaler Richtung Metallröhren eingewalzt sind. Die Schmalen der Wasserabteilung sind durch leicht zu entfernende Kammerdeckel *K* geschlossen; *i* und *c* sind gelochte, kupferne Dephlegmationsbäche. Infolge dieser Anordnung wird die Maische als auch das Kühlwasser gezwungen, durch die horizontalen Röhren im Zick-Zacklauf seinen Weg von oben nach unten zu nehmen. Die Spiritusdämpfe umspülen, von unten nach oben gehend, die Maisch- und Wasserrohre, wobei sie ihre Wärme an diese abgeben und die Maische vorwärmen, so daß diese warm in den Apparat eintreten kann.

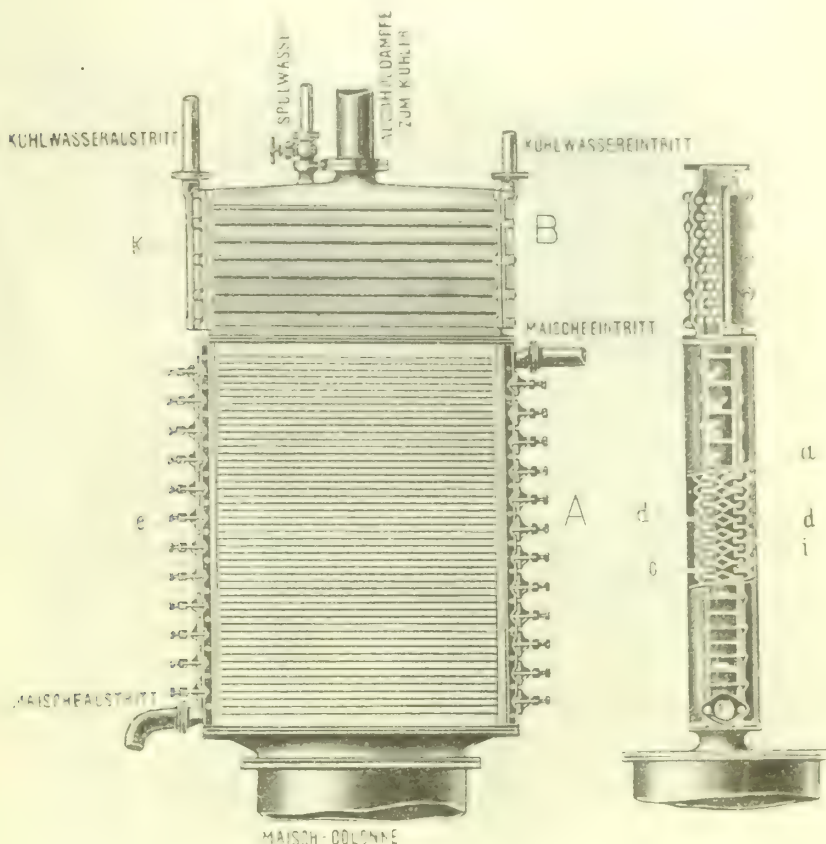


Abb 263.

Unter den zahlreichen Systemen von Dephlegmatoren sind noch erwähnenswert die der Firma J. VERCHOW in Tütz, welche den ersten vervollkommenen Dephlegmator herstellte, der Maschinenfabrik EWALD in Pritzwalk, von GESSNER, Beeskow, BÖCKENHAGEN, Güstrow, AVENARIUS und HERBST, Berlin etc.

Abb. 264 stellt den kontinuierlichen Apparat der Firma SCHMIDT SOHN, Nauen, dar. In diesem sind die Maischkolonne *a*, und der Dephlegmator *c* übereinander angeordnet.

Die Maischkolonne *a* zeigt die übliche Einrichtung zur getrennten Führung von Maische und Dampf. Der Gang der Maische ist folgender:

Sie wird mittels Pumpe zwischen der äußeren und mittleren Windung des Dephlegmatoren *c* geleitet und fließt abwärts. Der Dephlegmator *c* unter verdrängt die aus den oberen Enden der Maischkolonne *a* und durchläuft sie bis zur untersten Abteilung. Aus der Maischkolonne steigen Alkoholdämpfe nach oben aus der untersten Abteilung der Maischkolonne in den Dephlegmator, dem sie durch ein Rohr mittig zugeführt werden. Das aus dem Dephlegmator tretende in den Kühler *d*.

Die Lutterkolonne *b* besteht ebenfalls aus mehreren Kammern, durch welche das aus dem Dephlegmator kommende Kondensat abwärts fließt und entgeistet wird.

Die Schlempe tritt aus dem unteren Teil der Maischkolonne *a* in den Schlempereregulator *e* und wird durch diesen abgelassen.

Das Abtreiben der Maische wird folgendermaßen vorgenommen: Man befüllt den Apparat mit etwas frischer Maische, öffnet dann den Lufthahn am Schlempereregulator und gibt durch die in der untersten Kammer befindliche Dampfschlange Dampf, bis der Schlempereregulator erwärmt ist, dann schließt man den Lufthahn und wartet, bis der Spiritus aus der Vorlage läuft.

Dann pumpt man wieder Maische zu und reguliert nach dem Ablauf des Spiritus die Dampfzufuhr. Steigt die Temperatur des ablaufenden Spiritus über  $15^{\circ}$ , so gibt man in den Kühler Wasser, u. zw. so viel, daß das Wasser vom Dephlegmator mit einer Temperatur von  $62,5-67,5^{\circ}$  abläuft. Man befüllt erst den Apparat mit wenig Maische und gibt dann Dampf, bis der Spiritus läuft, aus dem Grunde, weil, wenn sofort Maische dauernd zugepumpt würde, die alkoholhaltige Flüssigkeit,

bevor sie vollkommen entgeistet ist, unten anlangen und folglich alkoholhaltig durch den Schlempereregulator ablaufen würde. Wenn der Apparat im Gange ist, führt man gleichmäßig Maische, Dampf und Kühlwasser zu. Ist der Bottich leer, so wird mit kaltem Wasser nachgespült, bis die Leitung zum Apparat nur noch Wasser enthält. Dann stellt man das Spülen ein, destilliert aber weiter, bis der Spiritus nur noch mit einer Stärke von 80–70% läuft. Den gesamten noch im Apparat vorhandenen Spiritus herauszutreiben, hat keinen Zweck, da hierdurch nur die Konzentration des fertigen Produktes erniedrigt würde. Man bringt daher, wenn der Spiritus mit verminderter Stärke abläuft, die Destillation durch Abstellen des Dampfes zum Stillstand. Die noch im Apparate befindliche Maische bleibt in ihm bis zum nächsten Tage.

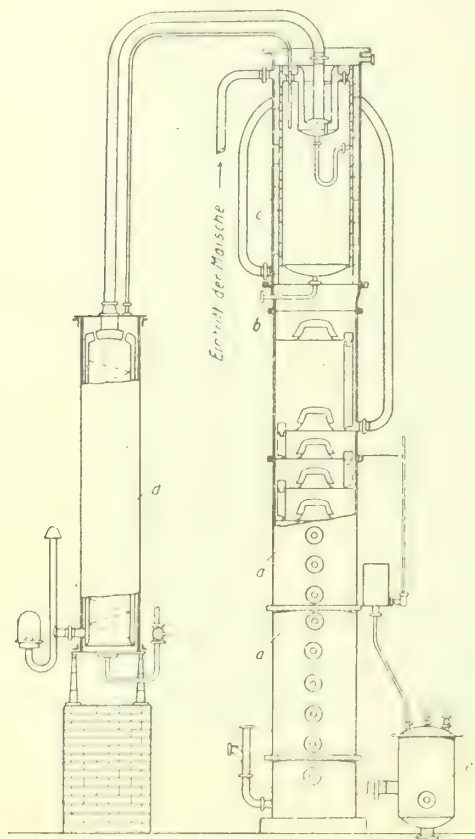


Abb. 264.

Abb. 265 stellt einen zweiteiligen Destillierapparat der Firma VENULETH & ELIENBERGER in Darmstadt dar. Er besteht aus einer Maischkolonne und der daneben stehenden Rektifikationskolonne. Die Maische tritt zur Kühlung der Alkoholdämpfe in den Kondensator ein und gelangt von hier aus angewärmt in die Maischkolonne, wo sie denselben Lauf durchmacht, wie beim einteiligen Apparat. Die Alkoholdämpfe treten aus der Maischkolonne durch ein Rohr in die Lutterkolonne über. Diese besteht im unteren Teil aus Kapselböden, im oberen aus Siebböden. Die Alkoholdämpfe treten in ein Drittel Höhe in die Kolonne ein und machen dann denselben Gang wie in der Rektifikationskolonne des einteiligen Apparates. Die unterste Kammer der Kolonne ist mit einer Dampfschlange versehen. Der Lutter läuft aus der untersten Kammer entgeistet in die Gasse.

Eine besondere Art von kontinuierlichen Apparaten stellen die von der Firma SACHSENBERG in Roßlau gebauten automatischen Destillierapparate von ROBERT ILLGES dar, welche ein- und zweiteilig ausgeführt werden. Abb. 266 gibt den einteiligen Apparat wieder, Abb. 267 den zweiteiligen.

Wie aus Abb. 267 ersichtlich, ist der Maischeregulator *G* eine große Balkenwaage, welche auf ein weites, senkrecht Standrohr montiert ist. Letzteres steht oben offen und kommuniziert von unten mit dem Maischebehälter *H*, so daß in beiden die Maische immer gleich hoch steht. Die Bewegungen des Wagebalkens übertragen sich mittels einer daran aufgehängten Zugstange auf ein am unteren Teile des Standrohrs befindliches entlastetes Maischeventil, welches so eingestellt werden soll, daß ein Maische-Strahl von immer gleicher Größe hindurchläuft, zuerst in die eine der beiden Wageschalen ein- und

Früher war vielfach die Ansicht verbreitet, daß das Lutterwasser, das größere Mengen Fuselöle und Säuren enthält, nicht nur keinen Nährwert besitze, sondern dem Vieh direkt schädlich sei und infolgedessen nicht in die Schlempe gelangen dürfe. Aus diesem Grunde wurden früher vielfach die zweiteiligen Apparate bevorzugt, die auch heute noch Verwendung finden.

Die zweiteiligen Apparate haben den Vorteil, daß man mit ihnen eine konzentriertere Schlempe erhält; dafür erfordern sie eine aufmerksamere Bedienung als die einteiligen Apparate und etwas mehr Dampf.

von dort weiter in den Apparat über. Wird die Gewichtsschale in bestimmtem Maße beladet, so kommt die Wage zur Ruhe bei gleicher Beladung der Maiseschale, auch bei Ueberschneidung des Maiseschalenventils, wobei die Maiseschale in bestimmter Höhe mit Mais gefüllt ist. Da an der Maiseschale seitlich ein mehr höher als breiter Überlauf angebracht ist, so wird der Mais, wenn der Flüssigkeitsspiegel über der Unterkante des Ventils steht, in einem Strahle von bestimmter Größe ununterbrochen ausfließen, während das Maiseschalenventil einen Strahl aus gleicher Größe in die Maiseschale entsendet. Vermehrt man die Beladung der Gewichtsschale, so steigt der Maisespiegel und der Maisstrahl wird stärker. Auf diese einfache Weise wird der gleichmäßige Zustrom der Maische zum Apparat hergestellt, so lange der Behälter *H* noch mit Mais wenig Maische enthält.

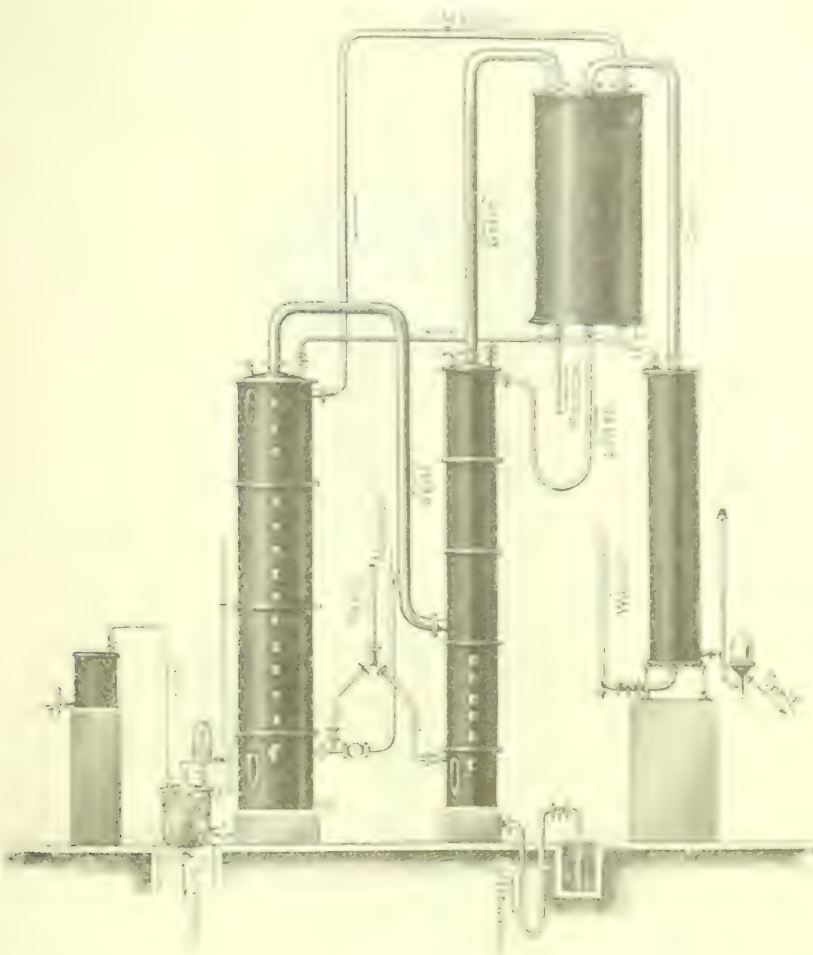


Abb. 265.

Die Maische tritt durch das Trichterrohr in die Maischesäule *A* ein, woselbst die eigentliche Destillation stattfindet. Die abgetriebene Schlempe wird durch ein Ventil im Schlemperregulator *C* entlassen und gibt beim Austritt selbsttätig einige Dämpfe in den Schlempeprober *a* ab, welche dort verdichtet werden, und deren Kondensat fortlaufend den sichersten Aufschluß über die richtige Entgeisterung der Schlempe gibt. Beim Dampfregulator ruht der Schwimmer auf dem unteren Wasserspiegel und überträgt mittels eines Hebels seine Bewegungen unmittelbar auf den Kolben des Dampfregulerventils. Die zur Destillation benutzten Abgangsdämpfe der Betriebsmaschine treten durch den Stutzen rechts in das Dampfgefäß von *F*. Der Eintritt der Kesseldämpfe geschieht durch Stutzen links am Regulerventil. Gegenüber befindet sich der Stutzen, welcher den überschüssigen Maschinendampf entläßt, sofern einmal die Betriebsmaschine allein schon zu viel Dampf für die Destillation liefern sollte.

Die Dämpfe treten, nachdem sie die Maischesäule durchströmt haben, in den rektifizierenden Dephlegmator *D* ein, welcher aus einzelnen Abteilungen, von deren Anzahl die Alkoholstärke des Produktes abhängt, aufsteigt in den Dampfkühler, welcher in einem eisernen Kasten, in welchen Messingkühlrohre wagerecht eingelegt sind; zur Abscheidung der

## Äthylalkohol.

Tröpfchen aus dem Dampf und zur Erzielung einer innigen Berührung zwischen Dampf und Flüssigkeit ist der zwischen den Rohren befindliche Raum mit Porzellankugeln angefüllt. Die Rohre, durch welche das Kühlwasser fließt, sind von außen sichtbar und können jederzeit während des Betriebes ohne weiteres von Schlamm und Wasserstein gereinigt werden.

Bei den Apparaten ohne Luttersäule — siehe Abb. 266 — werden die Dephlegmatorabteilungen oben auf die Maischesäule gesetzt. Kommt indessen eine Luttersäule *O* zur Anwendung — siehe Abb. 267, Seite 733 —, so setzt man die Dephlegmatorabteilungen auf diese.

Die im Dephlegmator *D* konzentrierten Spiritusdämpfe gelangen in den Spirituskühler *E*, wo sie zu Spiritus verdichtet werden.

Die senkrechten Kühlrohre im Spirituskühler *E*, dessen Mantel, anschließend an die Lagerung der Kühlrohre, die Form des regelmäßigen Sechsecks hat, lassen sich während des Betriebes leicht reinigen.

Die Apparateile arbeiten jeder für sich, sowie miteinander genau und zuverlässig, so daß bei ganz automatischem Betriebe die Spiritusstärke und die Entgeistung der Schlempe immerwährend sich gleich bleiben. Die Arbeit des Führers besteht darin, Störungen von außen fern zu halten, also hauptsächlich dafür zu sorgen, daß Maische, Dampf und Kühlwasser genügend vorhanden sind.

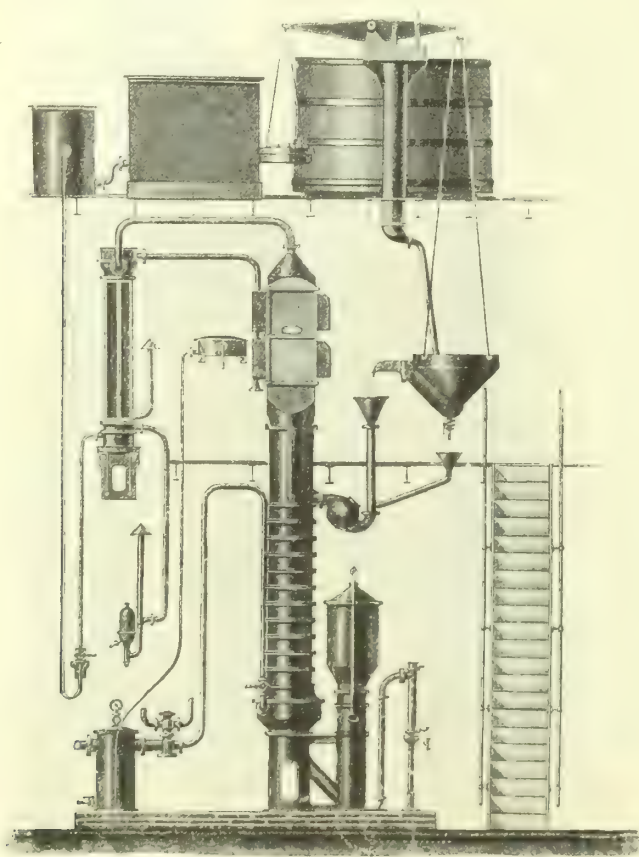


Abb. 266. Automatischer Destillierapparat von ILLGES.

Im Maischereservoir ist ein Rührwerk mit Siebvorrichtung. Der Wasserregulator *K*, welcher von dem Reservoir / gespeist wird, sorgt dafür, daß stets eine gleichmäßige Wassermenge in die Kühlschlangen gelangt. Ein Dampfmanometer gibt Aufschluß über die Arbeit des Dampftregulators. Den Maischestrahl sieht man offen in den Apparat laufen, und eine Skala zeigt an, ob er die richtige Stärke hat. Der ablaufende Spiritus wird durch Alkoholometer und Thermometer gemessen. Der Schlempeprober zeigt fortwährend an, ob die Schlempe alkoholfrei ist.

Destillation in Kartoffel- und Maisbrennereien. Hier wird meist nur Rohspiritus erzeugt, der in besonderen Reinigungsanstalten einer Rektifikation unterworfen wird. Man findet in diesen Brennereien sämtliche bereits beschriebenen Destillationsapparate mit unbedeutenden Variationen vor. In kleineren Betrieben wird meist

der PISTORIUSsche Zweiblasensäulenapparat verwendet, während die größeren hauptsächlich mit kontinuierlichen Apparaten arbeiten.

Kornbrennereien. Hier sucht man einen Branntwein mit spezifischem Korngeschmack zu erzeugen. Deshalb sieht man weniger darauf, ein möglichst reines,

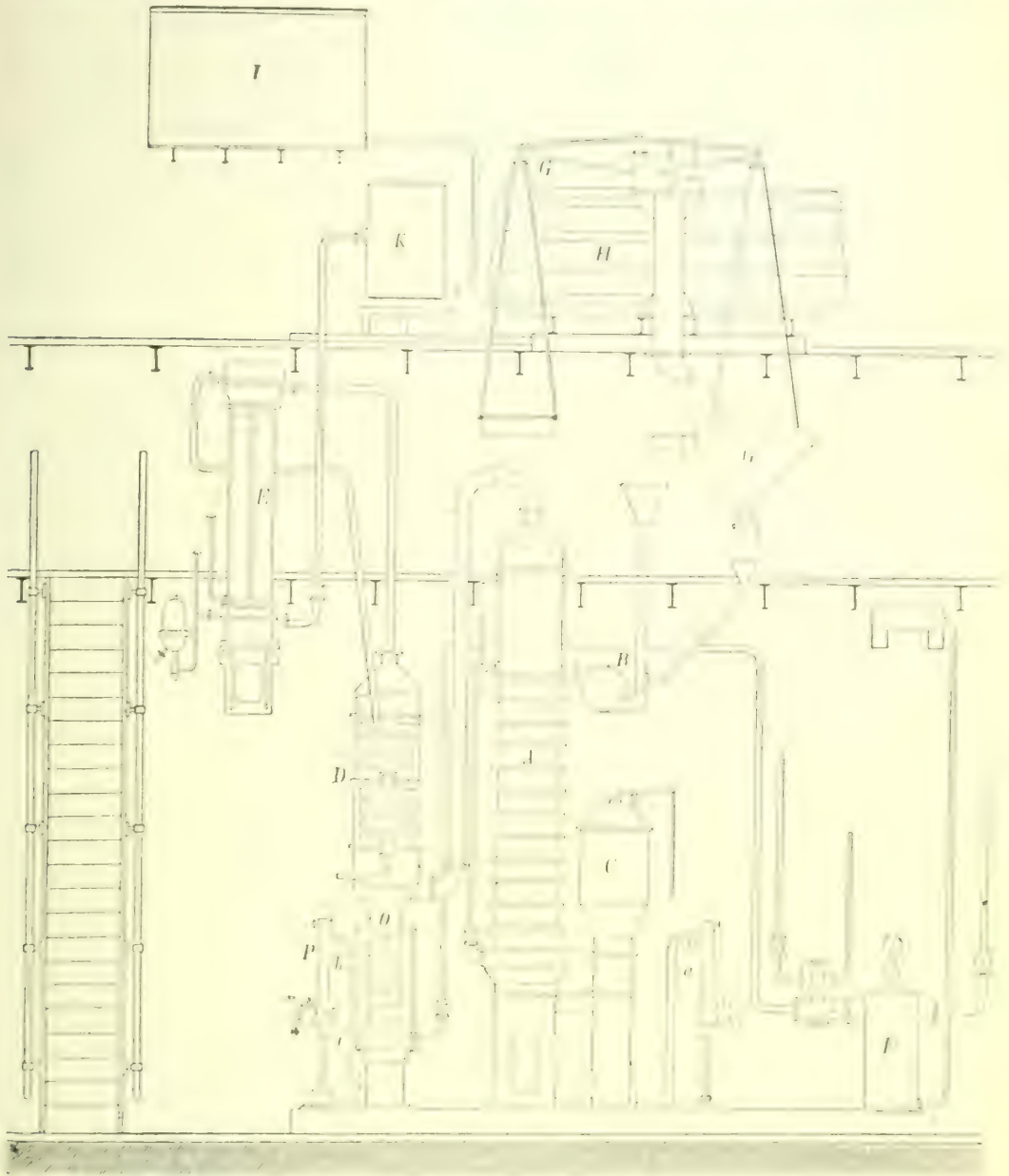


Abb. 267. Automatischer Destillierapparat mit Lütze'scher Säule von R. LUTZE.

hochprozentiges Produkt zu erhalten, sondern benutzt meist Apparate, die einen ca. 60% igen Rohsprit liefern. Man verwendet hierzu kontinuierliche oder Blasenapparate. In ganz kleinen Betrieben benutzt man nicht selten Einblasenapparate; doch sind diese nicht zu empfehlen, da sie entweder die Maische nicht vollkommen entgeisten oder zum Abtreiben der Maische außerordentlich viel Zeit benötigen.

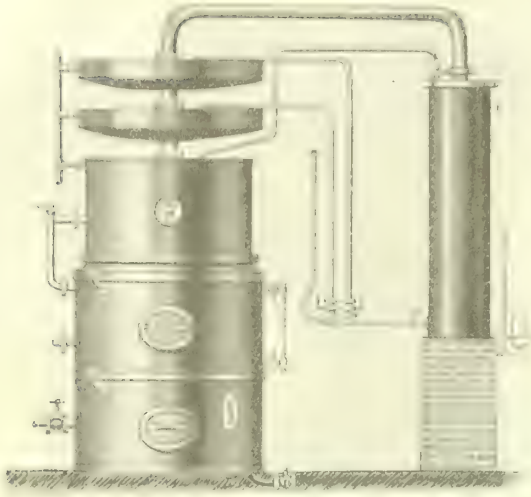


Abb. 268.

besteht aus der Blase *A*, der Rektifikationskolonne *B* mit Siebböden und Überlaufstutzen, dem Kondensator *C* und Kühler *D*. Zur Rektifikation wird der Rohspiritus gewöhnlich mit Wasser verdünnt, u. zw. auf ca 50 Vol.-%. Häufig wird er auch

Abb. 268 zeigt einen in kleinen und mittleren Kornbrennereibetrieben sehr häufig benutzten Zweiblasenapparat. Er besteht aus zwei Maischblasen, einer Lutterblase, 2 Dephlegmationsbecken und dem Kühler mit dem Spiritusablauf.

Werden kontinuierliche Apparate verwendet, so benutzt man meist solche ohne Dephlegmator oder Rektifikationskolonne. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie bei den sonstigen kontinuierlichen Apparaten. Der auf diesen gewonnene Rohsprit wird meist noch einer Rektifikation auf kleinen Rektifikationsapparaten unterworfen.

Abb. 269 zeigt einen solchen Apparat der Firma GEBR. BECKER, Beckum. Er

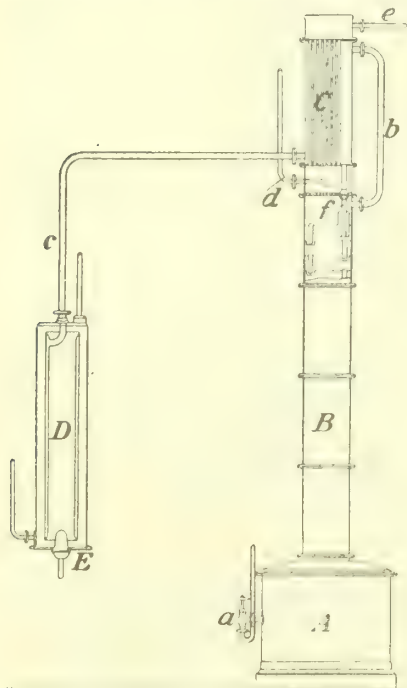


Abb. 269.

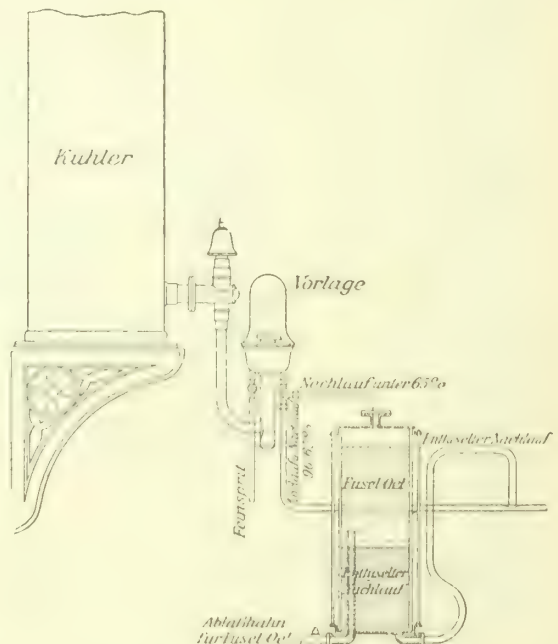


Abb. 270.

vor oder nach der Rektifikation einer Filtration über Kohle unterworfen oder über Kies oder Asbestfilter filtriert. Bei der Rektifikation fängt man Vor- und Nachlauf gesondert auf. Den Nachlauf läßt man häufig zur Gewinnung des Fuselöles durch einen Fuselölabschneider fließen.

Abb. 270 zeigt einen solchen Fuselölabschneider der Firma GEBR. BECKER, der in Kornbrennereien vielfach anzutreffen ist. Er besteht aus einem oben und unten durch Metallböden verschlossenen Glaszylinder. Der Nachlauf tritt oben ein, das Fuselöl scheidet sich in Tropfen ab und bildet an der Oberfläche eine Schicht, welche von Zeit zu Zeit durch ein Standrohr abgelassen wird. Der entfuselte Nachlauf wird bei der nächsten Rektifikation mitverwendet.

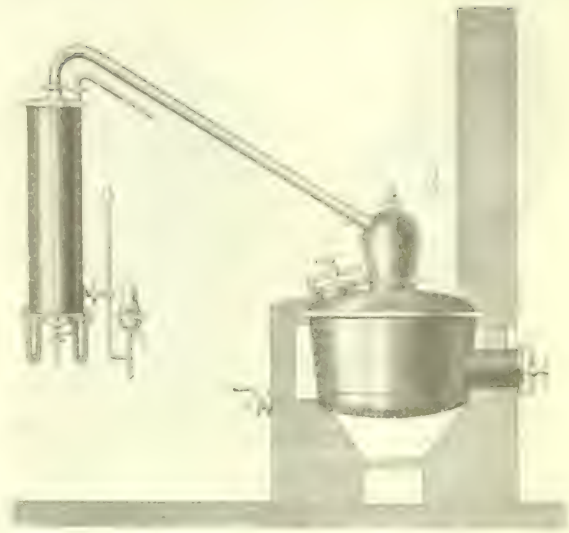


abb. 271.

Die Ausbeute an Fuselöl beträgt 0,3%. Entstehung, Gewinnung und Verwendung s. Amylalkohol. Der rektifizierte

Sprit wird mit Wasser auf die gewünschte Stärke gebracht und häufig durch Zusatz verschiedener Ingredienzien gewürzt. Derartige Stoffe, so z. B. Wacholderbeeren, setzt man nicht selten bereits bei der Rektifikation zu. Der fertige Branntwein wird, um sein Aroma zu verbessern und um eine goldgelbe Farbe zu erzeugen, oft auf Eichenfässern abgelagert. Die Farbe wird nicht selten auch durch Zusatz von Zuckercouleur erzielt. Whisky (s. Trinkbranntwein) lagert in angebrannten Fässern und kommt meist erst nach 4–5 Jahren in den Handel.

Melasse- und Rübenbrennerei. In diesen Betrieben werden ebenfalls meist Blasen- oder kontinuierliche Apparate verwendet. Als Rohmaterial zur Herstellung dieser Apparate dient gewöhnlich Gußeisen. In der Melassebrennerei verwendet man meist zweiteilige kontinuierliche Apparate mit indirekter Dampfheizung, um eine möglichst konz. Schlempe zu erhalten.

Obst-, Wein-, Kognak-, Arrak-, Rum- und Tresterbrennereien. Für diese Arten von Brennereien kommen meist nur Blasenapparate in Betracht, welche teils für direkte Feuerung, teils für Dampfheizung eingerichtet sind. Abb. 271 zeigt einen solchen von der MASCHINENFABRIK GOLZERN-GRIMMA für Wein- und Obstmaischen, welcher ein 40% iges Produkt liefert. Die zu destillierende Maische wird durch den oben an der Blase angebrachten Mannlochverschluß eingeführt und durch direkte Feuerung zum Kochen gebracht. Die Alkoholdämpfe werden im Blasen-

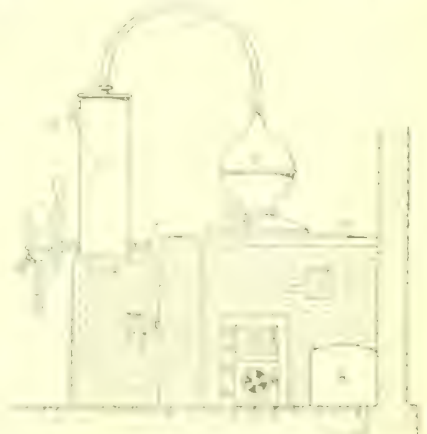


Abb. 272.

helm und in der Rohrleitung durch die Luftkühlung allmählich niedergeschlagen, der Rest wird im Kühler kondensiert. Um beim Destillieren mit direktem Feuer das Anbrennen der Fruchtmaische zu verhüten, ist in der Blase ein Rührwerk angebracht. Zum Ablassen der Maische dient ein am Boden befindlicher Hahn und ein seitlicher Ausgangesstutzen.

Abb. 272 stellt einen Weindestillierapparat dar, wie er speziell für die Kognakbrennerei Verwendung findet.

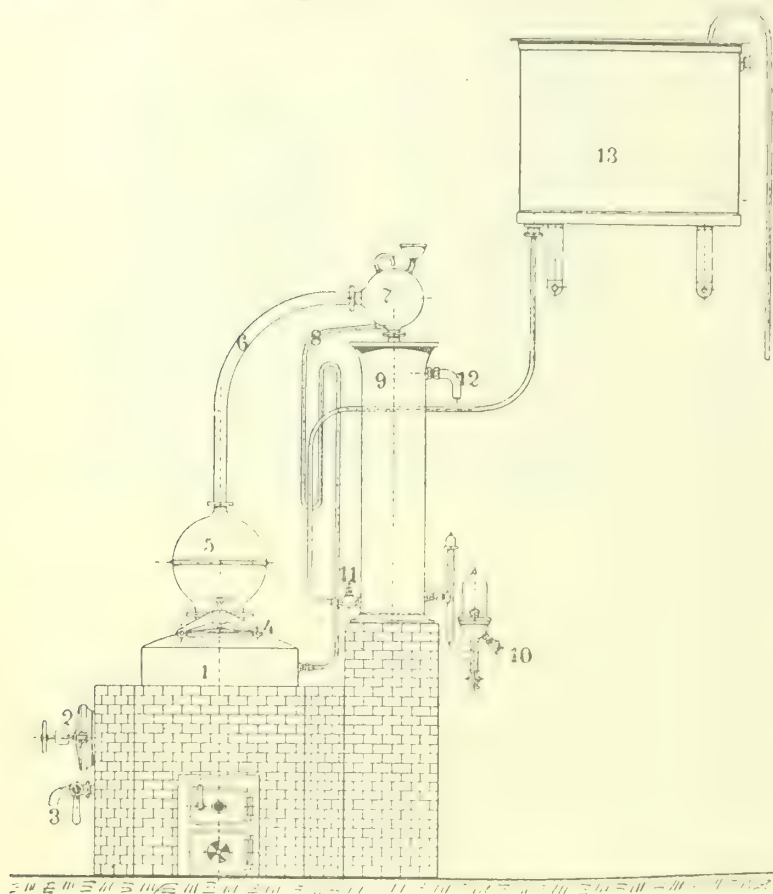


Abb. 273.

Abb. 276 ein solcher für eine Arrakbrennerei. Beide sind Systeme der Firma VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt.

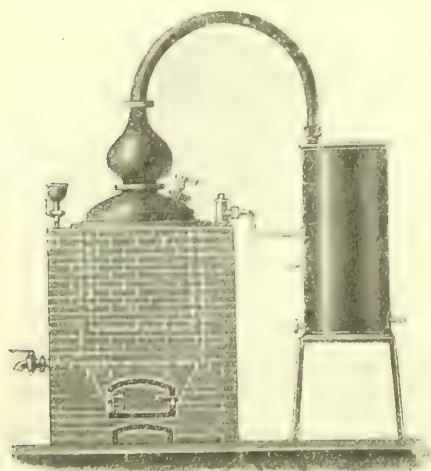


Abb. 274.

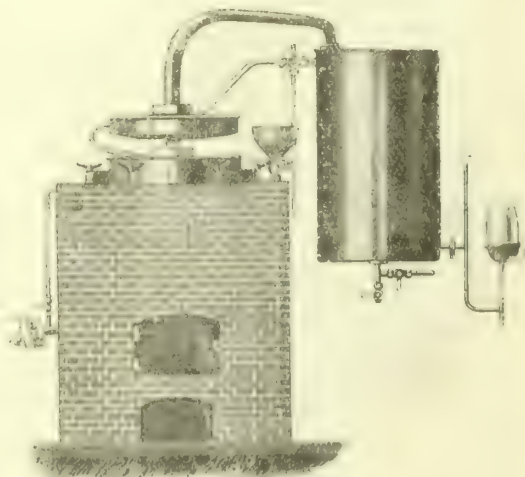


Abb. 275.

Er besteht aus der Brennblase *a*, dem Luftdephlegmator *b*, dem Helmrohr *c*, dem Kühler *d*, der Spiritusvorlage *e*, dem Kühlwasserabschluß *f*, dem Kühlwasserüberlauf *g*, dem Abfallhahn *h*, der Reinigungsöffnung für den Feuerungskanal *i* und dem Kohlenbunker *k*.

Abb. 273 stellt einen Weindestillierapparat der Firma W. BITTER, Bielefeld mit Kugelrektifikator dar, der auch zur Herstellung von Tresterbranntwein Verwendung finden kann. Er besteht aus der Brennblase 1, dem Entleerungsstutzen 2, dem Abfallhahn 3, dem Füllöffnungsverschluß 4, dem Dom 5, dem Helmrohr 6, dem Kugelrektifikator 7, dem Rücklaufrohr 8, dem Kühler 9, der Spiritusvorlage 10, dem Wasserregulierhahn 11, dem Wasserüberlauf 12 und dem Wasserreservoir 13.

Abb. 274 stellt einen kleinen Destillierapparat mit Wasserbad (Firma VENULETH & ELLENBERGER) für Obstbrennereien dar.

Abb. 275 ist ein Destillierapparat mit direkter Feuerung für Kognakfabrikation,

Abb. 277 ist ein Dampfdestillierapparat der Firma BITTER in Bielefeld mit Kippblase, wie er ebenfalls vielfach zur Kognakfabrikation Verwendung findet. Er besteht aus der Brennblase *a*, dem Deckel mit Klappschraubenverschluß *b*, dem Luftdephlegmator *c*, dem Geistrohr *d*, dem Kühler *e*, der Vorlage *g*, dem Füllrohr *h*, der Dampfzuführung für die Heizschlange *i*, der Dampfzuführung für die Blase *k*, der Kondenswasserleitung für die Heizschlange *l*, dem Kondenswassertopf *m*, dem Kühlwasseranschluß *n*, der Füllöffnung *q*, den Schaugläsern *r*, der Kippvorrichtung *s* und dem Dampfentlastungsrohr *t*.

Für Weindestillation werden, soweit es sich um Herstellung von Kognak handelt, meist die bereits beschriebenen einfachen Apparate benutzt. Handelt es sich um Herstellung von Weinsprit, so finden kontinuierliche Apparate Verwendung.

In Italien findet man in Großbetrieben vielfach auch den Destillier- und Rektifizierapparat „System Guillaume“, s. S. 745.

Bei den in der Obstbrennerei gebräuchlichen Apparaten ist es meist nicht möglich, durch einmalige Destillation ein Produkt von genügender Stärke zu erzielen. In diesem Falle ist eine nochmalige Destillation notwendig. Bei dieser wird Vor- und Mittellauf zusammen aufgefangen, während der Nachlauf getrennt wird. Diesen gibt man meist zur nächsten Maische oder zum nächsten zu rektifizierenden Rohsprit.

Bei der Kognakfabrikation wird bei besseren Weinen nur einmal destilliert. Hierbei werden Vor- und Mittellauf zur Kognakbereitung verwendet, während der Nachlauf dem nächsten Wein zugefügt wird. Bei Verarbeitung gewöhnlicherer Weinsorten wird der Wein destilliert und der Rohsprit einer fraktionierten Destillation unterworfen. In diesem Falle kann man auch zur Destillation kontinuierliche Apparate verwenden. Der fertige Kognak wird zur

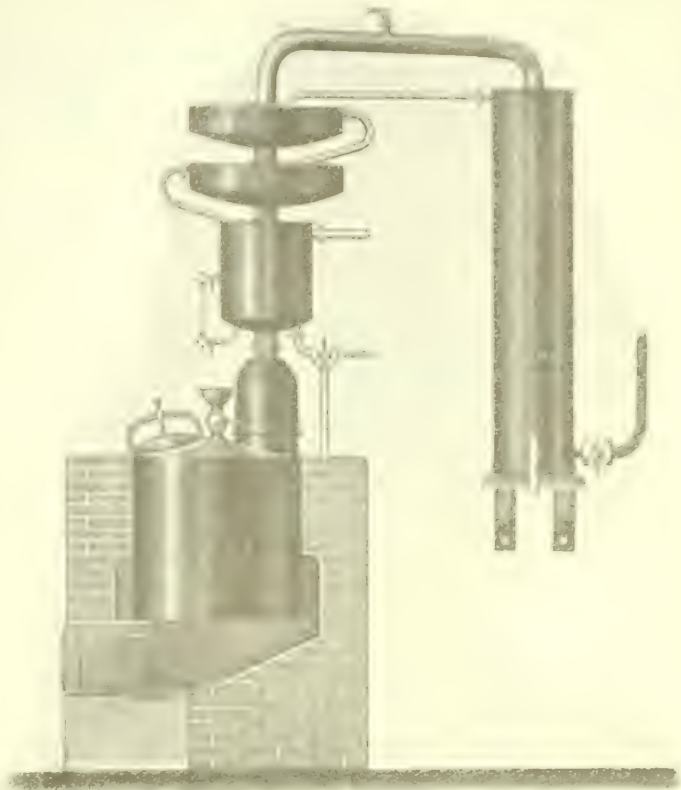


Abb. 277.

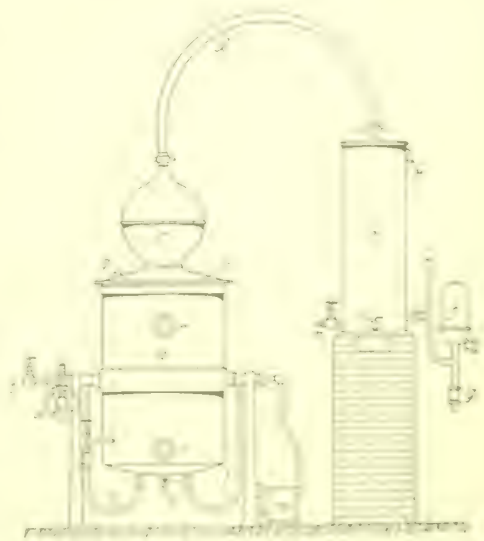


Abb. 277.

Verbesserung des Geschmacks und zur Erzielung einer goldgelben Farbe in Eichenfässern gelagert.

### Herstellung von Spiritus aus Holz und Sulfitlaugen.

Zur Herstellung des Alkohols aus diesen Rohstoffen verwendet man meist kontinuierliche Apparate, die, da Kupfer zu sehr angegriffen wird, am zweckmäßigsten aus emailliertem Eisen hergestellt werden.

### VI. Raffinieren des Rohspiritus.

Die nach den verschiedenen Verfahren und aus den verschiedenen Rohstoffen erzeugten Rohspiritusarten können nicht ohne weiteres zur Herstellung von Trinkbranntweinen und Likören verwendet werden. Auch die Verwendung zur Essig- und zur Parfümfabrikation und verschiedenen anderen technischen Zwecken ist nicht ohne Reinigung angängig, da der Rohspiritus noch Beimengungen enthält, die zum Teil natürliche Produkte der Hefegärung, zum Teil die Erzeugnisse von Spaltpilzgärungen oder sonstigen Nebengärungen sind. Die Bestandteile des Rohspiritus sind folgende:

Wasser . . . . .	Kp 100	Essigsäureäthylester . . .	Kp 77
Acetaldehyd . . . . .	" 21	Buttersäureäthylester . . .	" 121
Äthylalkohol . . . . .	" 78	Acetal . . . . .	" 103
Propylalkohol . . . . .	" 97	Opt.-akt. Amylalkohol . . .	" 129
Isopropylalkohol . . . . .	" 82	Amylalkohol . . . . .	" 131
Butylalkohol . . . . .	" 117	Furtureol . . . . .	" 162
Isobutylalkohol . . . . .	" 108–109		

Die höher-molekularen Alkohole faßt man mit dem Namen Fuselöl zusammen, während der Aldehyd zu den sog. Vorlaufprodukten zu rechnen ist. Neben diesen in mehr oder minder großer Menge in fast allen Rohspiritusarten vorhandenen Stoffen sind noch je nach der Herstellungsweise und den benutzten Rohmaterialien verschiedene Geschmacks- und Geruchsstoffe vorhanden, die sich chemisch schwer identifizieren lassen, aber dem Spiritus einen eigenen, meist unangenehmen Geschmack und Geruch verleihen. Speziell der Melassespiritus und der Spiritus aus Holz, Sulfitablaugen und Torf enthält solche Stoffe, die sehr schwer daraus abzuscheiden sind und daher ihre Verwendung zu Trinkzwecken nahezu unmöglich machen.

Um nun den Rohspiritus von den oben genannten Stoffen so weit wie möglich zu befreien, wird er der „Rektifikation“ unterworfen, welche gleichzeitig ein Reinigungs- und Verstärkungsprozeß ist. Über das Prinzip derselben s. Destillation.

Die Rektifikation wird durch wiederholte Destillation in den sog. Rektifikationsapparaten bewirkt, wobei man 3 verschiedene Produkte: den Vorlauf, den Feinsprit und den Nachlauf auffängt. Aus letzterem kann als 4. Produkt das Fuselöl abgeschieden werden. Der Feinsprit erhält je nach der Reinheit verschiedene Bezeichnungen, u. zw. Weinsprit, Feinsprit, Primasprit, unfiltrierter Primasprit und Sekundasprit. Das erhaltene höchstprozentige Produkt wird als Weinsprit bezeichnet, während die 2. Sorte Prima- oder Feinsprit benannt wird. Je mehr Weinsprit mit einem Rektifikationsapparat erzielt wird, umso vollkommener ist dieser. Für die Ausbeute an Wein- oder Feinsprit ist aber neben dem Rektifikationsapparate in hohem Maße die Art der Rohstoffe bei der Alkoholfabrikation von Bedeutung. Am besten eignet sich für die Rektifikation der Kartoffelspirit, der den neutralsten Feinsprit liefert. Ihm nahe kommt der Maissprit. Sehr wenig eignen sich hierfür Lufthefer- und Melassespirit, die daher auch meist nur zu technischen Zwecken verwendet

werden. Mit den modernen Rektifikationsapparaten läßt sich aus allen Rohspiritumarten ein Feinsprit herstellen, der den Anforderungen der chemischen Analyse vollkommen genügt, während der Geruch und Geschmack meist noch seinen Ursprung erkennen läßt. Es wird daher zur Bonitierung des rektifizierten Alkohols die Geruchs- und Geschmacksprobe in hohem Maße herangezogen. Die Geruchs- und Geschmackseigenschaften werden durch gewisse Esterarten, flüchtige Säuren und endlich leicht flüchtige Stoffe bedingt, welche zum Teil in den Rohmaterialien vorhanden sind, zum Teil erst während der Gärung, der Destillation oder der Rektifikation entstehen. Der Esterbildung während der Rektifikation wird durch Neutralisierung der Säure des Rohspiritus durch Soda, Pottasche, Ätzalkalien, Kalk, Magnesia vorgebeugt.

Die Rektifikation wird vielfach durch Anwendung besonderer Reinigungsmittel unterstützt. Am meisten Verwendung hierfür findet die Filtration des Spiritus über Kohle. Man benutzt meist Kohle aus Linden-, Birken- oder Weidenholz und bevorzugt die leichteren Sorten. Erfinder der Holzkohlenfiltration ist der Apotheker LOWITZ aus Petersburg, der im Jahre 1785 entdeckte, daß beim Destillieren des Kornbranntweins über Kohle das Destillat wesentlich verfeinert wird, und auch feststellte, daß durch Filtration über Kohle nahezu dasselbe erreicht wird. Über die Wirkungsweise der Kohlefiltration gehen die Ansichten weit auseinander. Die einen nehmen eine physikalisch adsorbierende Wirkung an, während die anderen die Wirkungsweise für eine rein chemische halten. Auch darüber, wann die Filtration stattzufinden habe, ist man sich nicht einig. Nach GLASENAPP, Riga, wird ein Teil des Äthylalkohols und der Fuselöle bei der Filtration in Aldehyde und Ketone und Säuren verwandelt, die dann mit dem Alkohol Ester bilden und so den Geschmack des Sprites verbessern. Diese Ester wurden durch eine nachfolgende Rektifikation wieder beseitigt werden, so daß nach GLASENAPP die Filtration vor der Rektifikation nicht immer zweckmäßig ist. In Rußland wird bei der Fabrikation des Wodkas erst der rektifizierte und mit Wasser verdünnte Spiritus einer Filtration über Kohle unterworfen.

In den Spiritfabriken wird die Kohlefiltration fast allgemein angewendet, man benutzt man sog. Filterbatterien. Der Rohspirit wird zur Filtration mit 40–50 Vol.-% verdünnt und durch die Kohlefilter geschickt. Die ausgebrauchte Kohle kann durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf oder durch Ausföhlen wieder beleiht werden. Dies wird in einem besonderen Ofen vorgenommen, wozu die Kohle in

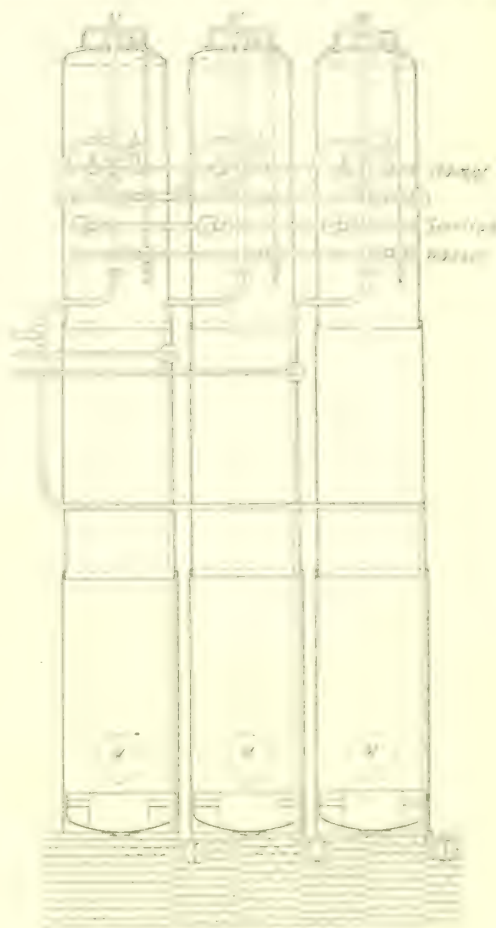


Abb. 278

Spiritusfilter von Friedrich HECKMANN, Berlin

Röhren unter Luftabschluß erhitzt wird. Es ist darauf zu achten, daß sie hierbei nicht mit Eisen in Berührung kommt und bis zum völligen Erkalten vor Luftzutritt bewahrt bleibt. Abb. 278 zeigt eine Kohlenfilterbatterie.

Die eisernen zylindrischen Gefäße sind oben und unten mit Mannlöchern *M* versehen. Oben und unten befinden sich Siebe. 3 horizontale Rohre für die Zu- und Abführung von Spiritus, Wasser und Dampf sind mit vertikalen Rohren verbunden, von denen sie nach Bedürfnis durch Hähne und Ventile trennbar sind. Spiritus, Wasser und Dampf können durch diese Vorrichtungen von oben nach unten oder von unten nach oben diese Filter durchströmen. S-förmig gebogene Rohre mit Hähnen, zwischen denen die vertikalen eingeschaltet sind, gestatten, ein Filtergefäß zu umgehen.

Neben dem bewährten Kohlefilter wird für die Beseitigung der im Rohspiritus enthaltenen Verunreinigungen eine große Anzahl von physikalisch oder chemisch wirkenden Mitteln vorgeschlagen, die vielfach durch Patente geschützt sind, aber bezüglich des Erfolges meist die Kohlefiltration nicht erreichen. In vielen Fällen bezweckt man mit ihnen weiter nichts, als durch Oxydation eines Teiles des Alkoholes oder Fuselöles den Geschmack des letzteren zu verdecken. Angewendet resp. zur Anwendung empfohlen werden Chlorkalk, Salpetersäure, Essigsäure, mangansaures und doppelchromsaures Kalium, Schwefelsäure, Ätzkali, Sauerstoff, salpetersaures Quecksilber, Bleisuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Barium-, Strontium- und Calciumsuperoxyd, salpetersaures Silber, ferner ein geglühtes Gemisch aus Salpeter, kohlen-saurem Magnesium und ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Häufig schaltet man chemisch wirksame Substanzen in den Destillierapparat ein, so daß sie von den Spiritusdämpfen durchstrichen werden; z. B. verwendet man so mit Chlorbarium behandelte Asbestwolle und mit Natriumhydroxyd getränkte Asbestwolle oder Bimsstein, ferner mit Chlorcalcium und Holzkohle gefüllte Zylinder, Glycerin enthaltende Lösungen von Bleisuperoxyd und Bleioxyd in Kalilauge oder anderen ätzenden Alkalien, alkalische Kupferlösung, flüssiges Paraffin etc.

Die rein physikalischen Methoden basieren darauf, daß die Fuselöle sich in fetten Ölen oder Kohlenwasserstoffen leichter lösen als in verdünnten Spirituswassermischungen. Verwendet werden hierzu Olivenöl, Mineralfett, Pflanzenwachs, Japanwachs, Carnaubawachs, Rindsfett, Petroleumäther oder Petroleum.

Sehr viel Aufsehen erregte das im Jahre 1888 von I. TRAUBE aufgefunden und im *D. R. P.* 41207 beschriebene Verfahren (vgl. auch *Z. f. Spirit.* 1888 Nr. 27 und 49, 1889 Nr. 34 und 35, *Ch. Ztg.* 1908 Nr. 101). Es beruht auf dem Umstande, daß beim Vermischen von Pottaschelösungen mit Rohspiritus bei Anwendung bestimmter Mengenverhältnisse und Temperaturen 2 Schichten sich bilden, deren untere salzreich und alkoholarm, deren obere dagegen salzarm und alkoholreich ist. Da man bei Einhaltung gewisser Konzentrationen und Temperaturen die obere Schicht beliebig klein erzeugen kann, so ist man in der Lage, trotz des relativ großen Alkoholgehaltes der oberen Schicht die Bedingungen so zu wählen, daß dort nur ein geringer Teil des Gesamtalkohols ausgesalzen wird. Enthält nun der Alkohol Unreinheiten, wie Fuselöle oder Vorlaufprodukte, so wird nach dem Verteilungssatze die Verteilung der Unreinheiten in den beiden Schichten in der Weise erfolgen, daß die größere Menge davon sich in der oberen alkoholreichen Schicht ansammelt.

Entfernt man durch zweckentsprechende Abfüllvorrichtungen diese obere Schicht und wiederholt in rationeller Weise diese Schichtenbildung mehrmals hintereinander, sammelt man ferner die Fuselschichten in besonderen Bassins, um sie später in systematischer Weise weiter an Fuselöl anzureichern, so hat man das Prinzip eines Vorreinigungsverfahrens, welches unter Umständen die kostspielige Kohlefiltration im Großbetrieb beseitigen könnte und, was noch wichtiger ist, den Kleinbetrieb

in den Stand setzen würde, aus schlechter Rohware einen fuselfreien Feinsprit in Prozentsätzen zu erzeugen, wie dies bisher im Großbetrieb nur unter Benutzung von vorzüglich wirkenden Rektifikationsapparaten möglich war. Es handelt sich hier um ein Vorreinigungsverfahren ähnlich der Kohlenfiltration. In beiden Fällen haben wir es mit einer Anwendung des Verteilungssatzes zu tun, in dem einen Falle ist die Kohle das Adsorbens der Unreinheiten, in dem anderen Falle die konz. alkoholische Schicht. Das Verfahren hat sich in die Praxis nur wenig eingeführt. In einem kleinen Betriebe wird es seit über 20 Jahren ununterbrochen ausgeführt und liefert einen fuselfreien Feinsprit, der als Prima- bis Sekundaware zu bezeichnen ist. Die Kosten sollen 85 Pf. pro *hl* betragen. Im übrigen wird dieses Verfahren in neuester Zeit auch in großen Raffinerien angewandt und soll ein Produkt liefern, das direkt für Parfümeriezwecke benutzt werden kann.

Die großen Spiritusraffinerien in Deutschland führen meistens die Raffination unter Zusatz von Chemikalien durch, jedoch werden die betreffenden Verfahren streng geheim gehalten.

Zur Entfernung des Aldehyds speziell bei der Rektifikation des in Luifabrikfabriken erzeugten Rohspiritus dient das KILLING-OPPENHEIMERsche Verfahren. Bei diesem wird der auf 40 Vol.-% verdünnte Rohspiritus auf 50–60° erwärmt, die entweichenden Aldehyde werden durch einen oben in den Apparat geleiteten Luftstrom beseitigt.

Bezüglich der Entwicklung des Spiritusreinigungsverfahrens sei bemerkt, daß die Entdeckung der Kohlenfiltration durch LOBITZ etwa gleichzeitig mit der Entdeckung des Fuselöles durch den schwedischen Apotheker SCHULTZ und den praktischen Arzt WESTENDORF erfolgte. WESTENDORF stellte auch damals bereits fest, daß das Fuselöl durch einfache Destillation vom Rohspiritus getrennt werden könne. Von dieser Entdeckung bis zur praktischen Lösung der Aufgabe verging jedoch geraume Zeit. Erst im Jahre 1862 wurde für die STENGELSche Spritfabrik in Leipzig ein Rektifikationsapparat aufgestellt, bei dem das Fuselöl gewonnen wurde. Derartige Apparate wurden zunächst nur in großen Raffinerien benutzt. Ihre Verwendung in kleineren Betrieben datiert erst seit dem Jahre 1887, als durch den § 4 der damaligen Branntweinsteuergesetznovelle der Branntweinreinigungszwang eingeführt werden sollte. Von da ab richteten die Apparatebauer ihr Augenmerk darauf, kleinere Apparate zur Gewinnung von Feinsprit herzustellen. Der drohende Reinigungszwang hatte eine wesentliche Verbesserung der Destillierapparate und vor allem der Reinigungsapparate zur Folge. Um die damalige Zeit entstand der ILGESSche Spritautomat und der BARBETSche Apparat. Ihnen folgte in den Neunzigerjahren der SAVALLSche Apparat, der speziell in Kornbrennereien vielfach vertreten ist. Einen sehr bewährten Apparat brachte ferner die Firma FR. HECKMANN, Berlin, heraus. Vielfach verwendet wird auch der Apparat „System Guillaume“, der für Deutschland von der MASCHINEN A.-G. GOLZERN-GRIMMA hergestellt wird. Dieser liefert ebenso wie der ILGESSche Apparat direkt Feinsprit aus der Maische.

Nachstehend seien einige der bekanntesten Apparate beschrieben.

Abb. 279 zeigt den Rektifikationsapparat von FR. HECKMANN, Berlin.

*B* ist die Blase, deren Inhalt (Rohspiritus von 50–55%) durch die Dampfheizung *S* erhitzt und verdampft wird. *R* bedeutet den Dampfdruckmännometer von SAVALL, in dem ein durch den Dampfdruck der Blase *B* mehr oder weniger gesteigter Schwamm ventilt und durch ein Drosselventil die Menge des der Blase zuströmenden Hitzedampfes regelt. Der Kolben *C* enthält eine große Zahl von Rektifikationsböden und bewirkt mit diesem, daß der aufsteigende Dampf durch die aus dem Kondensator *D* zurückströmende Flüssigkeit von Wasser und Fuselölen befreit wird und so reich in den Kondensator *D* tritt. In demselben wird ein ständlicher Vor des Dampfes nachgelassen.

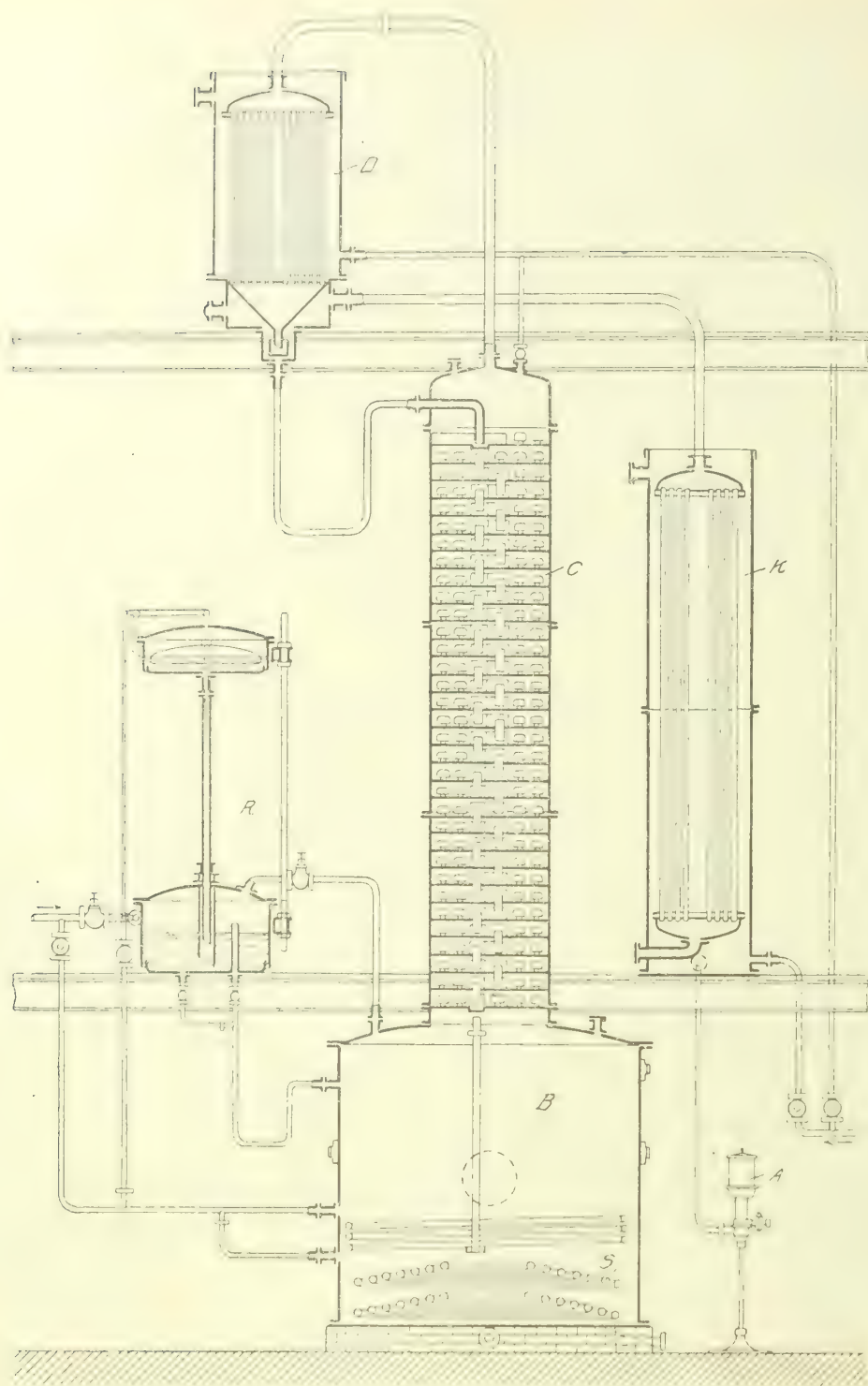


Abb. 279. Rektifizierapparat von FRIEDRICH HECKMANN, Berlin.

um Kolonnenrücklauf zu bilden. Der gereinigte Alkoholdampf gelangt in den Kühler *K* und aus diesem, in dem er niedergeschlagen und gekühlt worden ist, in den Auslaufapparat *A*. Hier wird Temperatur und Alkoholhaltigkeit des gewonnenen Sprits durch geeignete Instrumente festgestellt und die Verteilung der Qualitäten bewirkt.

Der BARBETSche Apparat (Abb. 280) wird in Deutschland von der Firma J. ADERS, Magdeburg, hergestellt.

Seine Arbeitsweise ist folgende: Der Rohspiritus läuft aus dem in der obersten Etage befindlichen Rohspiritusreservoir *Q* durch den Filter *R* nach der Rohspiritusvorwärmung *S* und dem Mischgefäß *T*. Hier wird der Rohspiritus mit dem wässrigen Lutterwasser, welches vom Lutterwasserreservoir *O* kommt, auf 40–45° *Te* verdünnt. Dem Lutterwasserreservoir tritt aus nach dem Vorwärmer *H* wird hier mittels des von der Erschöpfungskolonne *B* abströmenden Lutterwassers, welches die Außenflächen der Heizröhren durchströmt, positiv, weiter erwärmt und tritt dann in die Vorlaufkolonne *A* ein. Der Rohspiritusvorwärmer *S* hat die Funktion, den Rohspiritus des Apparat stets mit gleichem Druck zu versorgen. Zur Regulierung der Mengen an Rohspiritus und Lutterwasser dienen Regulierhähne am Mischgefäß *T*.

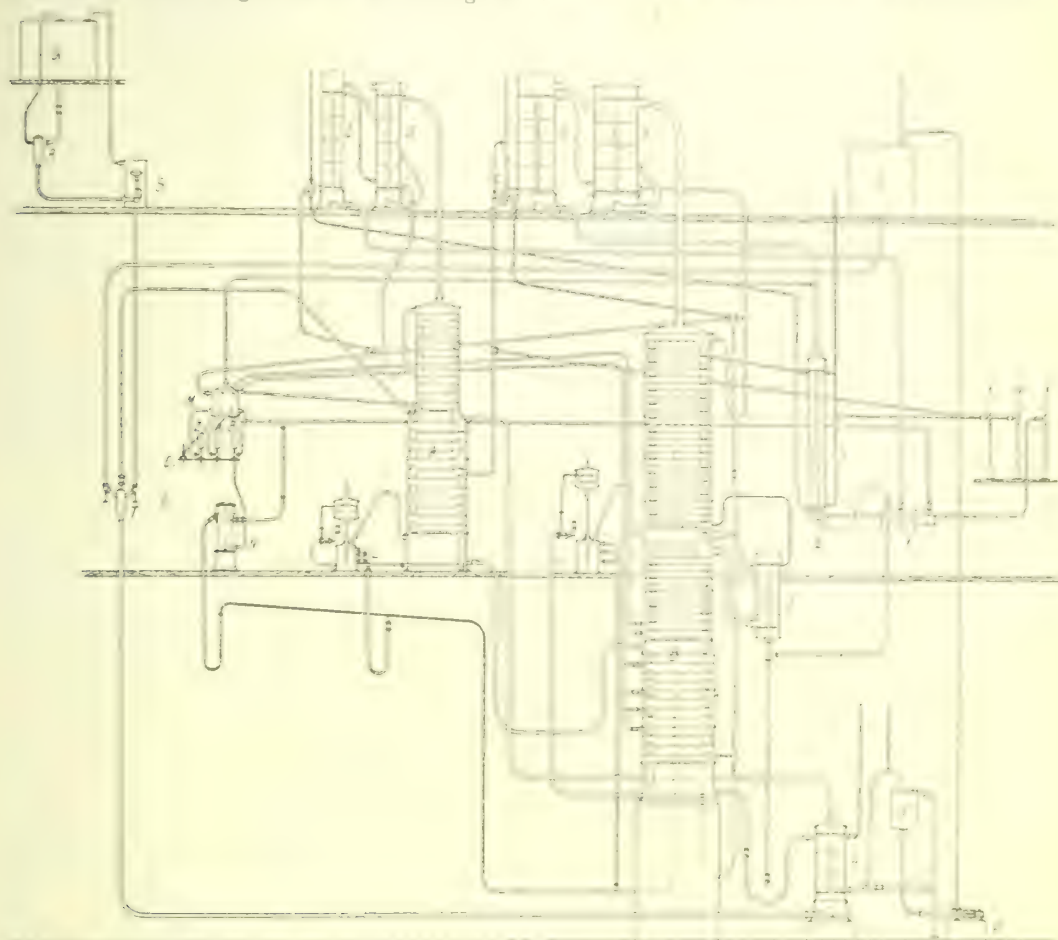


Abb. 280. Kontinuierlicher Rektifizierapparat Patent BARBET der Metallwerk-A.-G. vorm. J. ADERS, Magdeburg-N.

*A* Vorlaufkolonne; *B* Erschöpfungskolonne; *C* Rektifizierkolonne; *D* Kondensator zur Vorlaufkolonne; *E* Kühler zur Vorlaufkolonne; *F* Kondensator zur Rektifizierkolonne; *G* Kühler zur Rektifizierkolonne; *H* Vorwärmer; *J* Spezialkühler; *K* Kühler für Primasprit; *L* Dampfregulatoren; *M* Kühler für Nachlaufprodukte; *N* Dekanteur; *O* Lutterwasserreservoir; *P* Lutterwasserpumpe; *Q* Rohspiritusreservoir; *R* Filter; *S* Rohspiritusvorwärmer; *T* Mischgefäß; *V* Lutterwasserreservoir; *W* Wasserverteiler; *X* Eprovette für Primasprit; *Y* Eprovette für Sekundasprit; *Z* Eprovette für Ams; *A*<sub>1</sub> Eprovette für leichte Df; *B*<sub>1</sub> Eprovette für schwere Ole; *C*<sub>1</sub> Spezialeprovette; *D*<sub>1</sub> Eprovette für Erschöpfungskontrolle.

In der mit Glockenböden besonderer Konstruktion versehenen Kolonne *A* geht die Vorreinigung des verdünnten Rohspiritus vor sich. Der untere Teil der Kolonne *A* wird mittels direkter Dampfeinführung beheizt. Im oberen Teil findet die Konzentration des Vorlaufes statt. Letzterer tritt in Dampfform nach dem Kondensator *D* über, von wo aus die kondensierten hochsiedenden Teile nach der Kolonne *A* zurückfließen, während die leichtflüchtigen Teile nach dem Kühler *E* gelangen.

Der hier gekühlte Vorlauf läuft nach der Vorlaufeprouvette *X*, an welcher sich ein Zeigerhahn zur Regulierung des Durchflusses befindet. Vorher passiert er eine im unteren Teil des Kühlers für Eismantel *K* eingebaute Schlange, die zur weiteren Abkühlung des Vorlaufes dient. Der überschüssige Teil des Vorlaufes läuft durch ein am Austritt des Kühlers *E* abzweigendes Rohr dem vom Kondensator *D* ablaufenden Kondensat der höher siedenden Teile zu und gelangt mit diesem zusammen wieder in die Vorlaufkolonne *A* zurück.

Der gereinigte, vorlauffreie Rohspiritus tritt von der Vorlaufkolonne *A* in die Kolonne *B* über, welche im unteren Teil mittels direkter Dampfzuführung beheizt wird und mit der darüber befindlichen Rektifizierkolonne *C* ein Ganzes bildet. Die Rektifikation der in *B* aufsteigenden Dämpfe von Alkohol, Fuselöl und Wasser wird so geleitet, daß schon im oberen Teil von *B* die schwereren, in Wasser unlöslichen Bestandteile des Fuselöls als flüssiges Kondensat abgezogen werden, während im unteren Teile von *C* die leichteren, in Wasser löslichen Öle abfließen. Beide Ölleitungen werden getrennt je einem Doppelmantelrohr, welches mittels der Dämpfe, die für die Erschöpfungskontrolle aus dem unteren Teil der Kolonne *B* entnommen werden, beheizt wird, zugeführt, und die Öle werden hier wieder in Dampfform versetzt, um sie auf diese Weise so hoch führen zu können, wie es die Höhenanordnung der einzelnen Apparateile erfordert.

Nach dem Austritt aus dem Doppelmantelrohr werden die leichten und schweren Öle in getrennten Leitungen dem Schlangenkühler *M* für Nachlaufprodukte zugeführt.

Aus der Eprouvete *A*<sub>1</sub> werden die leichten Öle entnommen. Diese Produkte können mit dem Vorlauf gemischt werden, welcher für die Denaturierung bestimmt ist.

Die schweren Öle werden der Eprouvete *B*<sub>1</sub> entnommen und dem Dekanteur *N* zugeführt. Letzteren verlassen sie als handelsfertige Ware.

Die bei der Dekantierung des Fuselöles ausgeschiedenen Produkte laufen mit dem dem Dekanteur zugeführten Washwasser zusammen zur nochmaligen Aufarbeitung nach der Erschöpfungskolonne *B* zurück.

In den Schlangenkühler *M* mündet auch die bereits erwähnte Leitung für Erschöpfungskontrolle, welche nach dem Verlassen des Kühlers in der Eprouvete *D*<sub>1</sub> endet.

Wie bereits oben gesagt, steigen die vom Vorlauf befreiten Alkoholdämpfe in Gemeinschaft mit den Fuselöldämpfen in der ebenfalls mit Glockenböden versehenen Rektifizierkolonne *C* empor und werden in der bekannten Weise gereinigt. Eine bessere Ausscheidung der Fuselöle wird dadurch erreicht, daß der Rückfluß vom Boden XIII der Rektifizierkolonne *C* nach dem Spezialkühler *J* geführt und, nachdem er in diesem abgekühlt, in die Kolonne *C* zurückgeleitet wird. Infolge dieser Zwischenkondensation werden die schwersiedenden Fuselöle gehindert, in den oberen Teil der Rektifizierkolonne *C* zu gelangen.

Oben treten die gereinigten Alkoholdämpfe aus der Kolonne *C* nach dem Kondensator *F* über, von wo die kondensierten höhersiedenden Teile nach der Kolonne *C* zurückfließen.

Die im Kondensator *F* nicht kondensierten Dämpfe treten nach dem Kühler *G* über, an dessen Austritt sich eine Spezialeprouvette *C*<sub>1</sub> befindet. Letztere ist mit einem Zeigerhahn versehen, mittels dessen man die Menge des nach der Vorlaufkolonne *A* zurückzuführenden Sprits, welcher noch Spuren von riechenden Bestandteilen enthält, reguliert. Gewünschten Falls braucht man diesen nicht nach der Kolonne *A* zurückzuschicken, sondern kann ihn aus einer besonderen Eprouvete *Y* entnehmen und als Sekundasprit verwerten.

Der überschüssige Teil dieses Sprits, welcher nicht nach der Vorlaufkolonne zurückgeführt oder als Sekundasprit gewonnen wird, wird vereint mit den Rücklaufprodukten des Kondensators *F* in die Kolonne *C* zurückgeführt.

Der Primasprit wird aus dem oberen Teil der Rektifizierkolonne *C* entnommen und nach Passieren des Kühlers *K* an der Eprouvete *W* abgeleitet.

Von den Eprouvetten aus laufen die erzeugten Produkte, Meßbahren passierend, in die betreffenden Sammelgefäße.

Aus dem Unterteil der Kolonne *B* tritt das vom Alkohol vollständig befreite Lutterwasser in den Vorwärmer *H*, von diesem in ein besonderes Zwischengefaß *U*, von wo aus es der Pumpe *P* zuläuft, welche es in das obere Reservoir *O* hebt.

Die Kolonnen *A*, *B* und *C* stehen je mit einem Dampfregulator *L* in Verbindung, welcher nach Maßgabe des jeweilig erforderlichen Druckes die Zuführung des Heizdampfes, wozu auch Maschinenabampf verwendet werden kann, selbsttätig reguliert.

Das Wasserverteilerrohr *V* bildet eine Zentralstelle, von wo aus die Zuführung des erforderlichen Kühlwassers reguliert wird.

### Abb. 281. Guillaume-Destillier-Rektifizier-Apparat.

Um einen möglichst gleichmäßigen Gang des Apparates zu erzielen, wird die zu destillierende Maische zunächst in das über dem Apparat in entsprechender Höhe anzuordnende Reservoir *A* gepumpt, von wo aus sie in genau zu regulierender Menge dem Vorwärmer *B* zugeführt wird. Die angewärmte Maische verläßt diesen Vorwärmer oben und gelangt durch das Sackrohr in den Verteilungsboden der Maischkolonne *C*, um in der letzteren in der üblichen und bekannten Weise ausgekocht zu werden und die Kolonne durch den Schlemperregulator *D* als Schlempe zu verlassen.

Ein enges Dampfrohrechen führt vom Deckel des Schlemperregulators zum Probierkühler *E* und dessen mit Lutterprober ausgerüsteter Eprouvete, um jederzeit kontrollieren zu können, ob die aus der Schlempe aufsteigenden Dämpfe und somit die letztere selbst frei von Alkohol ist.

Die alkoholhaltigen Dämpfe sammeln sich im Oberteil der Kolonne und werden zur Vorlaufkolonne *FF*<sub>1</sub> geleitet. Dieselbe besitzt oberhalb des Geisteintrittes eine Anzahl Kochböden besonderer Konstruktion, um die aufsteigenden, stark aldehydhaltigen Dämpfe auf handelsübliche Konzentration zu bringen, während die vom Vorlauf fast freie alkoholhaltige Flüssigkeit im Rücklauf allmählich in der Kolonne *F* nach unten sinkt und sich im Unterteil sammelt. Ein geringes Quantum Frischdampf

das gleichzeitig in das Unterteil der Kolonne *F* eingeführt wird, dient dazu, die Trennung der Vorlaufprodukte von dem übrigen Alkohol zu vervollständigen.

Die Aldehyddämpfe treten zunächst zum Vorwärmer *B* über und werden hier zum Anwärmen der zu destillierenden Maische benutzt. Soweit sie noch nachschmelzbar sind, die Rücklauf der Kolonne *F*, wieder zugeführt werden, gelangen sie zum Kondensator *G*, wo sie im wesentlichen weiter kondensiert und als Rücklauf ebenfalls zur Kolonne *F* zurückgeleitet werden. Nur ein kleiner dem verarbeiteten Maischequantum zuzurechnender Prozentsatz an Aldehyddämpfen wird zum Kühler *H* übergeführt, dort nachgeschlagen und kondensiert, um nach erfolgter Kühlung zur Aldehydeprouvette *I* und von dort zum Reservoir zu gelangen.

Geeignete Regulierhähne dienen dazu, das abzuziehende Quantum ein für alle Mal genau einzustellen. Um die Trennung der Vorlaufprodukte von dem übrigen Alkohol zu erleichtern, ist an der

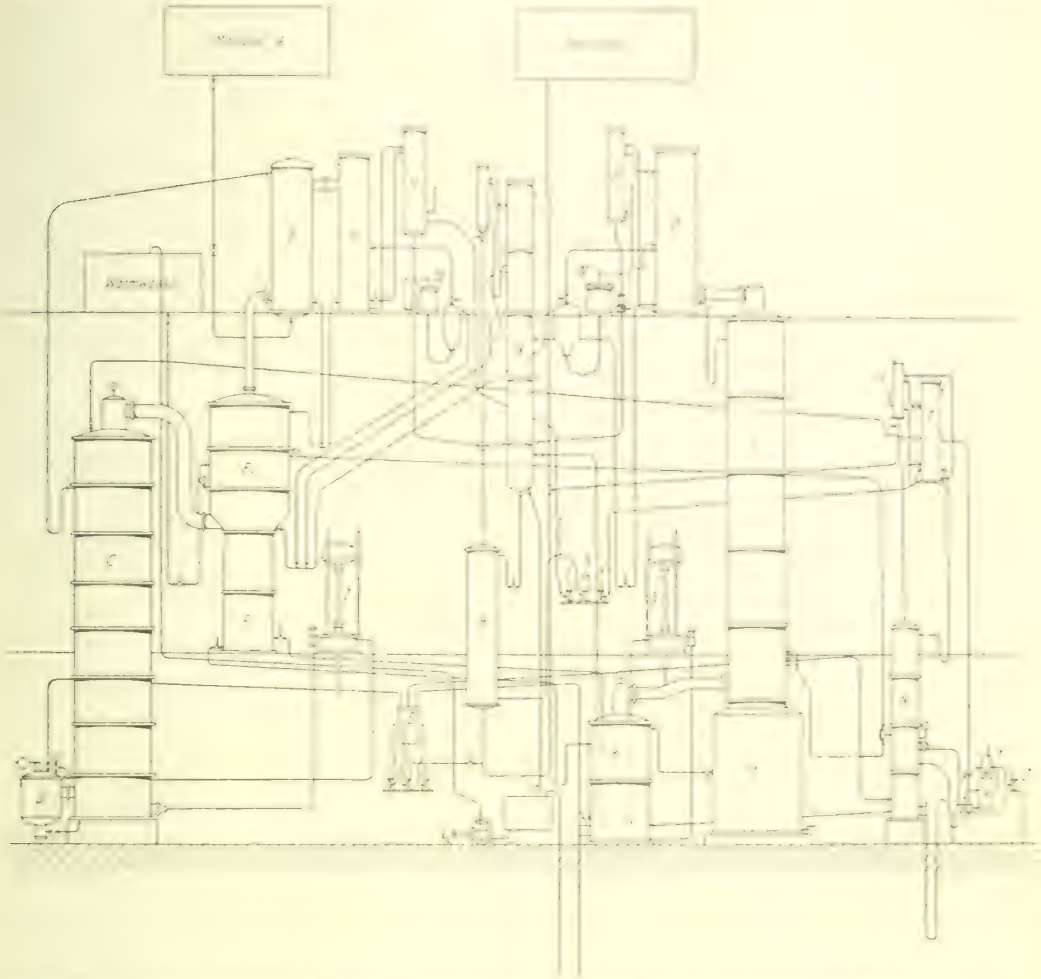


Abb. 281. Destillier-Rektifizier-Apparat (System Gouloume) der MASCHINENBAU-A-G. GOLZERN-GRIMMA. Leistung 135 hl Alkohol in 24 Stunden.

Kolonne *F*, eine Warmwasserzuführung vorgesehen, die es ermöglicht, die benötigten Konzentration an den fraglichen Stellen zu erzielen. Die mit Maische und Wasser in die Kolonnen gelangte Luft kann durch den Kugelstutzen des Kühlers *H* entweichen.

Die im Unterteil der Kolonne *F* sich ansammelnde, von Vorlauf befreite Flüssigkeit hat einen Gehalt von 25–30° Tr. und wird kochend der Entgeistungskolonne *K* zugeführt. Bei der verhältnismäßig schwachen Konzentration dieser Flüssigkeit läßt es sich nicht vermeiden, daß gewisse Nachlaufprodukte, die sich bei dieser Konzentration noch im Vorlauf verhalten, d. h. schwerer als Äthylalkohol verdampfen, speziell Isovaleräthyl etc., in die Kolonne *F* mitgeführt und sich auf den Boden ansammeln, wo die günstigen Konzentration vermindern. Hier werden sie mittels der vorgesehenen kleinen Hähne abgezogen und zur Nachlaufkolonne *N* geführt.

Die nach der Entgeistungskolonne *K* übergehende Flüssigkeit besteht aus einem Gemisch aus reinem Äthylalkohol und Nachlaufprodukten. Die Kolonne selbst ist aus Hochböden gleicher Konstruktion wie die Vorlaufkolonne *F*, ausgerüstet. Die Flüssigkeit wird in der Kolonne *K* ausgeköcht und verläßt sie als Äthylalkohol im Unterteil durch ein Stöhrloch. Auch hier ist eine gleiche Vorrichtung

## Äthylalkohol.

angebracht wie bei dem Schlemperregler, um jederzeit kontrollieren zu können, daß das abfließende Lutterwasser tatsächlich frei von Alkohol ist. Die Geistdämpfe treten zur Konzentrationskolonne *L* über, wo sie in der üblichen Weise konzentriert werden, während die im Unterteil der Kolonne *L* sich sammelnden Nachlaufprodukte abgezogen werden und zur Ölkolonne *N* kommen.

Die stark konzentrierten, oben in der Kolonne *L* sich sammelnden Dämpfe, die nunmehr aus reinem Äthylalkohol bestehen, welcher nur noch mit einigen Spuren von Aldehyden vermischt ist, ~~er~~ sich aufs neue während der Rektifikation gebildet haben, werden in den Kondensator *O* geschickt und hier zum größten Teile niedergeschlagen. Nur ein kleiner Prozentsatz wird gemeinsam mit der in die Kolonne *L* gelangten Luft zum Luftkühler *P* übergelassen, wo die letzten Spuren Alkohol niedergeschlagen und zum Kondensator *O* als Rücklauf zurückgeführt werden, während die Luft aus dem Kugelstutzen entweicht. Der größte Teil des Kondensates von *O* wird der Kolonne *L* als Rücklauf wiedergegeben, wo er zur weiteren Konzentration der aufsteigenden Spiritusdämpfe dient, während der Rest zur Schlußkolonne *Q* abgeht. Diese Schlußkolonne ist etwas anders konstruiert als die vorerwähnten und mit einem Heizkörper ausgerüstet, um die bereits hochkonzentrierte Alkoholflüssigkeit nicht von neuem durch direkten Dampf zu verdünnen. Durch eine leichte Verdampfung in der Schlußkolonne werden die obengenannten Aldehydspuren ausgetrieben, im Kondensator und Luftkühler kondensiert und zur Vorlaufkolonne *F*<sub>1</sub> zurückgeführt, während der nunmehr tadellose Feinsprit die Kolonne *Q* unten verläßt und zum Kühler *R* und von dort zur Feinspriteprouvette *S* und dem Reservoir gelangt.

Die zur Ölkolonne *N* fließenden Nachlaufprodukte werden im Unterteil dieser Kolonne gleichfalls ausgekocht. Die dabei sich ausscheidenden Öle sind an geeigneter Stelle wieder abzuziehen, während das Lutterwasser durch das Siphonrohr austritt. Auch hier ist die Möglichkeit gegeben, das austretende Wasser dauernd auf Alkoholfreiheit zu kontrollieren. Die von den Ölen befreiten Nachlaufprodukte werden im Oberteil der Kolonne *N* konzentriert und im Kondensator *T* bzw. im Luftkühler *U* niedergeschlagen, von wo ein entsprechender Teil abgezogen wird und zur Nachlaufeprouvette *V* gelangt.

Die Öle werden in der Mischeprouvette *W* mit heißem Wasser gewaschen und zum Dekantiergefaß *X* geführt, wo sie sich von dem Wasser wieder trennen und zum Ölkühler *Y* steigen, von wo sie dann in konz. Form zur Eprouvette *Z* und von da zum Ölreservoir fließen.

Das schwach alkoholhaltige Waschwasser wird unten aus dem Absatzgefaß *X* entfernt und zur Kolonne *N* zurückgeleitet, wo es gleichfalls wieder mit ausgekocht und von Alkohol befreit wird. Die vorgesehenen Dampfregulatoren *I* und *II* sowie die Wasserregulatoren *III* und *IV* dienen dazu, den Betrieb des Apparates möglichst automatisch zu gestalten, wodurch dem Apparatführer seine Arbeit wesentlich erleichtert wird.

Zu erwähnen bleibt noch der Akkumulator *M*, der einerseits seinen Inhalt entsprechend anreichert, wenn einmal durch eine Unaufmerksamkeit des Führers mehr Alkohol aus der verarbeiteten Maische in das Apparatsystem geführt wird als gleichzeitig an den einzelnen Eprouvetten entnommen wird, und der andererseits aus seinem Vorrat an die Konzentrationskolonne *L* abgibt, wenn umgekehrt dem Apparatsystem weniger Alkohol zugeführt wird, als während derselben Zeit an den Eprouvetten abfließt. Im ersteren Falle verhindert er eine Überfüllung der Entgeistungskolonne *K* und damit verbundene Alkoholverluste, und im letzteren Falle erreicht er, daß die Konzentration des an der Eprouvette *S* ablaufenden Feinsprits auch bei verminderter Alkoholzufuhr in der Kolonne *L* lange Zeit ungeschwächt dieselbe bleibt. Regelmäßig aus dem Akkumulator zu entnehmende Proben halten den Apparatführer auf dem Laufenden, ob die Quantität der an den Eprouvetten entnommenen Produkte dem verarbeiteten Maischequantum entspricht.

### Abb. 282. Rektifizier-Automat „Ilges“

Vom Maischbehälter *P* tritt die Maische in den Cylinder *G* des Maischregulators ein, läuft von hier infolge der selbsttätigen Einstellung der Balkenwage durch ein bei 1 befindliches Maischreguliertventil in die Maischschale 2, und hier, genau reguliert, weiter in das Trichterrohr 3, endlich durch die Kugel 4 in die Maischdestilliersäule *A*.

In *A* wird die Maische destilliert durch Wasserdampf, welcher vom Dampfreulator *FF* geliefert wird und durch Stutzen *d* in *A* eintritt. Die Maische sinkt in *A* allmählich tiefer und wird dabei vollständig entgeistet, und die übrig bleibende Schlempe tritt unten, ohne eine Spur Alkohol zu enthalten, durch Rohr 5 in den Schlemperregulator *B* ein, füllt *B* hoch an bis zu einem im oberen Teile sitzenden Schwimmer, welcher durch seine Bewegungen ein mit ihm verbundenes, im untersten Teile von *B* angebrachtes Schlempeventil reguliert. Die hier kontinuierlich in gleichmäßig starkem Strahl austretende Schlempe wird auf ihren Alkoholgehalt ununterbrochen von einem Schlempeprober *O* untersucht, in welchem auch die kleinste Spur von Alkohol an einem Alkoholometer zur Anzeige kommt.

Die in *A* entwickelten Rohdämpfe, welche alle leicht- und schwerflüchtigen Verunreinigungen, also Aldehyde und Fuselöl enthalten, treten durch Rohr *a* und Stutzen 6 in die erste Rektifiziersäule *C* ein, welche den Zweck hat, die Dämpfe auf 96½% zu verstärken und deren Gehalt an Fuselöl mit dem Lutter zu verflüssigen und auszuscheiden.

Die Abteilung *k*, in welche durch Stutzen 7 ebenfalls die Destillationsdämpfe aus der Lutter-säule *E* eintreten und sich mit den Dämpfen aus *A* mischen, ist ein leerer Raum. Die Abteilung 1 ist ein Dephlegmator der bekannten Ilgesschen Konstruktion mit horizontalen Kühlröhren, deren Zwischenräume mit Kugeln beschickt sind. Alle zwischen *k* und 1 befindlichen Abteilungen sind mit Porzellankugeln vollständig ausgefüllt. In der Verschraubung 8 liegt eine Rostplatte, d. h. eine quadratische Messingplatte, worin eine Menge kurzer und enger Messingröhrchen stecken, welche so eingerichtet sind, daß die Kugeln darauf lagern können, ohne die Dämpfe am Durchströmen zu hindern. In den Verschraubungen 9 liegen Tropf- und Rostplatten, welche nicht nur als Auflager für die Kugeln dienen, sondern auch dazu eingerichtet sind, den von den Kugeln herabrinneenden und

auf den Platten sich ansammeln. Lutter durch Kugel 12 in den ersten Rektifizierautomat, und weiter auf die unmittelbar darüber liegenden Kugeln zum mäßig verdampften Lutter, indem die Dämpfe durch die Zwischenräume der Kugeln an dem durch die Kugeln strömenden Lutter hindurchdringen und die Kugeln gleichmäßig benetzenden Lutter aus einer kräftigen Verdampfung wodurch das Fuselöl ganzlich in Lutter übergeht. Der Lutter tritt in der ersten Rektifiziersäule durch Rohr 11 aus der ersten Rektifiziersäule austritt.

Zur endgültigen Ausscheidung des Fuselöls aus dem Apparat läuft der Lutter am Thermometer *i* vorbei, durch Rohr 11 zunächst in den Kähler *j*, und wird dort auf 30°C abgekühlt. Bereits in Rohr 11 enthält der Lutter ausgeschiedenes Fuselöl; durch die Abkühlung des Lutters in *j* wird scheidet *M* läuft. Hier steigt das leichte Fuselöl zum Rohre 13 auf, während der von Fuselöl befreite Lutter durch Rohr 14 in den auf der Luttersäule *E* sitzenden Aufsatz eintritt und hier in der eigentlichen Destilliersäule überläuft, um durch bei *d* eintretenden regulierten Wasserdampf vollkommen enteistet zu werden. Der durch Stutzen *o* ablaufende Lutter wird durch den Lutterprober *O* auf Alkoholgehalt geprüft. Im Rohre 13 steht die Flüssigkeit, solange nur Lutter ohne ausgeschiedenes Fuselöl sich darin befindet, genau in der Höhe *m..n*, so daß durch Stutzen 15, welcher erheblich höher als *m..n* sitzt, niemals Lutter auslaufen kann. Füllt sich dagegen Rohr 13 mit hochkonzentriertem Fuselöl, so steigt dies infolge seines geringen spezifischen Gewichtes über *m..n* hinaus, erreicht den Stutzen 15 und läuft von hier durch ein Sackrohr endgültig ab. Um das Fuselöl bei hoher Konzentration zu erhalten, läßt man durch ein seitliches Anschlußrohr ein wenig Wasser in das Rohr 13 einfließen. Nachdem die Rohdämpfe in der ersten Rektifiziersäule *C* ihren ganzen Gehalt an Fuselöl verloren haben, treten dieselben, 96½° *Tr.* stark und nur noch reinen Äthylalkohol mit Aldehyd gemischt enthaltend, durch Rohr *b* nach der zweiten Rektifiziersäule *D* über, um dort die Aldehyde auszuschcheiden.

In *D* sind die Abteilungen *p* und *q* Dephlegmatoren, ähnlich *l* in *C*. Die Abteilungen *r* und *s*, Überhitzer genannt, sind ähnlich *p* gebaut, aber die wagerechten Rohre enthalten statt des Kühlwassers gespannten Kesseldampf und zwischen den Rohren fehlen die Kugeln. In den Verschraubungen 17, 18 liegen Rostplatten, welche, wie oben beschrieben, Kugeln tragen und Dämpfe durchströmen lassen, jedoch dem Lutter keinen Durchgang gewähren. In den Verschraubungen 19 dagegen liegen Tropf- und Rostplatten, und die unmittelbar darüber befindlichen Räume sind bis zur nächsthöheren Platte ganz mit Kugeln angefüllt. Nur die in der Verschraubung 20 liegende Tropf- und Rostplatte trägt keine Kugeln, weil der Überhitzer *r*, wie erwähnt, keine Kugeln enthält. Die durch Rohr *b* und Stutzen 21 in *D* eintretenden Dämpfe durchströmen *r* und alle darüber befindlichen Abteilungen und verstärken sich auf ihrem Wege durch Rektifikation immer mehr an Aldehyd. Im Dephlegmator *p* lassen die Dämpfe etwa 7/10 ihres Gewichts als einen nur mäßig aldehydhaltigen Lutter zurück, während etwa 3/10 ihres Gewichts dampfförmig bleiben, in die oberen engsten Teile der Säule aufsteigen und hier durch nochmalige Rektifikation auf höchste konzentrieren.

Im oberen Dephlegmator *q* lassen die Dämpfe nochmals 2/10 ihres ursprünglichen Gewichtes als stark aldehydhaltigen Lutter zurück und nur 1/10 geht dampfförmig, beladen mit dem ganzen Aldehydgehalt des von *C* nach *D* übergetretenen Dampfes, durch Rohr *c* nach dem Kähler *k*, um hier vollständig zu werden und als flüssiger Vorlauf im Versuch *S* abzutreten. Die obersten Teile der Säule *D* sind aus dem Grunde viel höher, als die unteren, damit von dem stark aldehydhaltigen Lutter nur wenig in *j* übergeht, während die in *p* gesammelte Hauptmenge des Lutters nur einen mäßigen Aldehydgehalt hat.

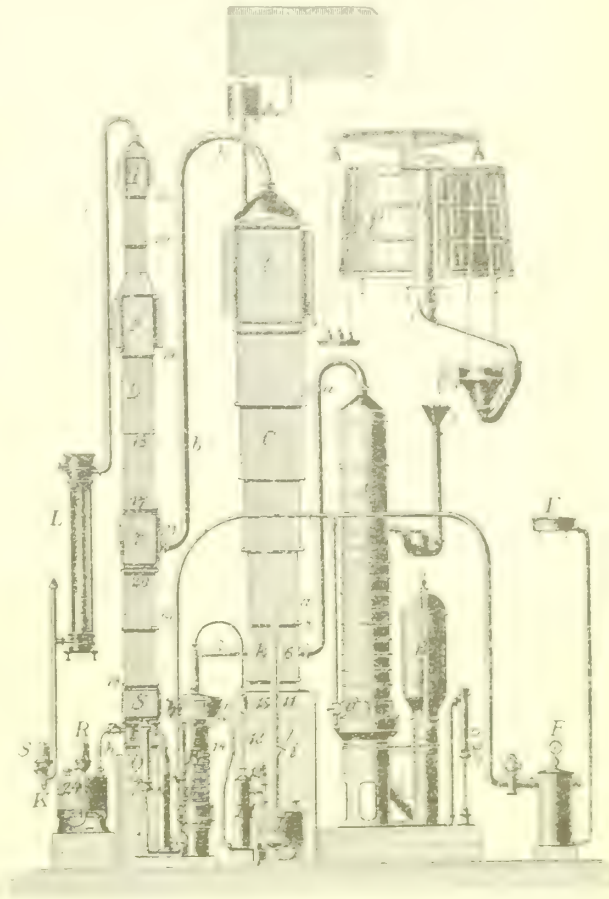


Abb. 282. Rektifizier-Automat „Ilges“ der G. m. b. H.  
GEBR. SACHSENBERG in Rosslau (Anhalt).

Es bleiben noch die unteren Teile von *D* zu beschreiben. Die bei Stutzen 21 in *r* eintretenden Dämpfe enthalten allen Aldehyd der Maische und sind deshalb nicht ohne weiteres imstande, auf ihrem Wege nach oben den herabströmenden Lutter so vollständig zu rektifizieren, d. h. von allem Aldehyd zu befreien, daß die bis zur Rostplatte 17 herabgeronnene Flüssigkeit bereits als reiner Feinsprit betrachtet und abgezogen werden könnte. Aus diesem Grunde ist die Überhitzungsrektifikation eingeführt worden, d. h. die in *r* eingetretenen Dämpfe werden hier an den geheizten Röhren zuerst überhitzt und sind dann imstande, in der über *r* stehenden Abteilung den Lutter aldehydfrei zu rektifizieren, also aus Lutter, welcher fuselölfrei und nur wenig aldehydhaltig ist, reinen Feinsprit zu machen.

Der auf Platte 17 angekommene reine Feinsprit wird einer nochmaligen Behandlung unterworfen. Man leitet ihn durch ein Sackrohr auf Tropfplatte 20 und über die Kugeln der darunter befindlichen Abteilungen auf Rostplatte 18, von da durch ein Sackrohr in die Abteilung *t*, wo derselbe im Zickzack an geheizten Flächen entlang läuft und teilweise verdampft wird. Diese aus absolut reinem Sprit entwickelten absolut reinen Dämpfe werden zuerst in *s* überhitzt und entnehmen in den darüber befindlichen Abteilungen aus dem Sprit durch höchst gesteigerte Rektifikationswirkung die letzte Spur von Aldehyd, während der Rest der Flüssigkeit in *t* durch Rohr *h* als reiner Feinsprit in den Kühler *K* tritt, nach seiner Abkühlung durch Rohr 24 aufsteigt und durch Spritverschluß *R* ausläuft.

Des ferneren seien noch die Apparate von M. STRAUCH in Neisse, GEBRÜDER AVENARIUS, Berlin-Westend, erwähnt.

### Untersuchungsmethoden für rektifizierten Sprit.

Die Anforderungen, die an einen rektifizierten Sprit gestellt werden, sind in den einzelnen Ländern verschieden. Die Proben, die zur Feststellung der Feinheit des Sprits dienen, sind jedoch meistens dieselben. Die schweizerische Alkoholverwaltung schreibt folgende Untersuchungen zur Prüfung des rektifizierten Sprits vor:

#### Chemische Prüfung.

Die Sprite werden insbesondere auf ihren Gehalt an Aldehyden, Fulfurol und Säure, auf ihre Entfärbungsdauer mit Kaliumpermanganat und auf Fuselöl geprüft.

Zur Feststellung des Gehaltes an Aldehyden werden in kalibrierten Reagenszylindern 10 *ccm* Sprit mit 1 *ccm* einer frisch bereiteten 10%igen Lösung von reinstem Metaphenylendiaminchlorhydrat in destilliertem Wasser versetzt; nach Ablauf von 10 Minuten wird die etwa entstandene Färbung mit reinen Lösungen von bekanntem Aldehydgehalte oder mit Mischungen verschiedener Farbstofflösungen, welche genau die gleiche Nuance zeigen, verglichen.

Das Fulfurol wird ebenfalls auf kolorimetrischen Wege bestimmt, indem 10 *ccm* des Sprits mit 1 *ccm* reiner Essigsäure und 1 *ccm* frisch destilliertem Anilin versetzt werden und die entstandene Färbung nach Ablauf von 5 Minuten mit einer analog wie für die Aldehyde hergestellten Farbenskala, bzw. mit Lösungen von bekanntem Gehalte verglichen wird.

Der Säuregehalt ist durch Eintröpfeln einer  $\frac{1}{20}$ -Normalnatronlösung in 100 *ccm* Sprit bis zur Neutralisation zu bestimmen, die Zahl der gebrauchten *ccm* Normallösung ist anzugeben. Als Indikator dient Phenolphthalein.

Die Oxydationsprobe mit Kaliumpermanganat wird in folgender Weise ausgeführt:

Ein ca. 80 *ccm* fassendes zylindrisches Fläschchen mit engem Halse, welches bei 50 *ccm* Gehalt einen Eichstrich hat, wird mit dem zu prüfenden, auf  $+15^{\circ}$  temperierten 95gradigen Sprit bis zur Eichmarke gefüllt. Hierauf wird dem Sprit 1 *ccm* einer Lösung von 0,1 g Kaliumpermanganat in 500 *ccm* Wasser zugesetzt. Durch einmaliges Schütteln des Fläschchens erhält man eine homogene rotviolette Flüssigkeit. Als Schluß der mit dem Zusatz des Reagens beginnenden Beobachtungsdauer gilt jener Moment, wo die rotviolette Farbe verschwunden ist und einem lachsfleischfarbenen Tone Platz gemacht hat. Während der ganzen Dauer des Versuches ist streng auf Innehaltung der Normaltemperatur von  $+15^{\circ}$  zu achten; auch müssen sämtliche zu prüfende Sprite gleichmäßig auf 95% Alkohol eingestellt werden.

Der Fuselgehalt wird durch die KOMAROWSKY-Reaktion nachgewiesen. Zu diesem Zwecke werden 10 *ccm* des Sprits mit 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Salicylaldehyd in reinem Weinsprit und sodann sorgfältig mit 20 *ccm* chemisch reiner Schwefelsäure versetzt und das Ganze durch Schütteln vermischt. Nach Ablauf von 12 Stunden wird die entstandene Färbung (hellgelb bis dunkelrot) beobachtet und notiert. Reine Sprite zeigen nur eine hellgelbe Färbung. In besonderen Fällen ist der Fuselgehalt auch noch nach der Anreicherungs-methode von STUTZER & REITMAIR (Ausschüttelung mit Chloroform) zu bestimmen.

Zur Prüfung auf Farbe und auf Trübung beim Verdünnen des Sprits mit Wasser ist ein hoher Glaszylinder zu verwenden, den man auf eine weiße Unterlage stellt. Zum Verdünnen auf 30 Vol.-% ist nur destilliertes Wasser zu gebrauchen.

Folgende Vorsichtsmaßregeln, bzw. Vorschriften, sind bei der chemischen Prüfung zu beobachten:

Die zur chemischen Prüfung dienenden Reagenzien sind, wenn irgend möglich, immer von der nämlichen Quelle zu beziehen und alsdann vor Gebrauch auf ihre Reinheit zu prüfen. Die Prüfung ist zeitweise zu wiederholen. Für die Fuselreaktion nach KOMAROWSKY ist zurzeit nur Salicylaldehyd Marke KAHLBAUM oder MERCK zu verwenden.

Die Lösung von Kaliumpermanganat ist jeden Monat zu erneuern, auch wenn das alte Reagens noch brauchbar scheint. Ebenso sind die Vergleichsflüssigkeiten (Farbenskalen) für die Aldehyd- und Fulfurolreaktion alle 6 Monate neu zu erstellen und alsdann in eingeschmolzenen Röhren im Dunkeln aufzubewahren.

Das Metaphenylendiaminchlorhydrat ist sorgfältig in einer Flasche aus braunem Glase und im Dunkeln aufzubewahren.

Des ferneren seien der Vollständigkeit wegen noch die Proben mit konz. Schwefelsäure angeführt, obwohl sie nicht mehr allgemein als maßgebend betrachtet werden.

VITAL-Probe: Gleiche Räumlichkeiten, Säure und Alkohol, wie bei der SAVALLE-Probe übereinander geschichtet, sollen in der Kälte auch bei angedeutetem Schütteln keine rosarote Zone zeigen.

SAVALLEsche Probe: Ein Gemisch von 10 ccm Spirit und 10 ccm konz. Schwefelsäure  $D\ 1,777$  (63 Bé.) darf beim Aufkochen keine Dunkelfärbung zeigen.

### Degustative Prüfung.

In einem besonderen, nach oben konisch sich verengenden Glase von ca. 130 ccm Rauminhalt werden direkt aus der Musterflasche 15 ccm Spirit mit reinem Brunnenwasser von 25° auf 50 ccm verdünnt, der Inhalt des Glases tüchtig durchgeschüttelt und sofort in einem kleinen Gefaß nach etwas schäumt, der Geruch, später auch der Geschmack des Gemisches konstatiert. Um die ev. auftretenden Gerüche in ihren feinsten Abstufungen eruieren zu können, ist das Riechorgan möglichst tief in das Gefäß hineinzubringen.

Bei der Degustation ist folgendes zu beobachten:

1. Sie hat in einem besonderen, von anderen Lokalen abgeschlossenen Raume zu geschehen, in welchem keine chemischen Arbeiten vorgenommen werden dürfen.

2. Die zur Degustation dienenden Gläser sind jeweilen nach Gebrauch mit reinem Wasser und hernach mit etwas Weinsprit erster Qualität auszuspielen und an einem eigens dazu hergerichteten, zu keinem anderen Zwecke dienenden hölzernen Gestelle zum Trocknen umgekehrt aufzuhängen, wobei das Innere des Glases nicht mit Holz oder anderen Gegenständen in Berührung kommen darf.

3. Das zur Verdünnung des Sprints dienende Wasser muß frisch sein und durch Erwärmen auf eine Temperatur von 25° gebracht werden; destilliertes Wasser ist nicht verwendbar.

4. Bei Indisposition ist die Degustation zu verschieben.

Allgemein dienen folgende Regeln mit Bezug auf diese Indisposition:

a) Als beste Tageszeit zum Degustieren eignet sich der Vormittag, ca. 2 Stunden nach eingenommenem Frühstück. Nach dem Mittagessen, also nachmittags, insbesondere nach dem Genuße scharfer oder gewürzter Speisen, ist man in der Regel weniger gut disponiert.

b) Alles Rauchen vor dem Degustieren ist zu vermeiden.

c) Starker Schnupfen macht jede Degustation illusorisch.

5. Es sind nicht mehr als 4 bis höchstens 5 Spiritproben nacheinander zu prüfen. Liegen mehr Proben vor, so ist es zweckmäßig, eine Pause von mindestens einer Stunde zu machen.

6. Die degustative Prüfung ist mit jedem Spirit zweimal, an zwei aufeinander folgenden Tagen vorzunehmen; fällt die zweite Degustation wesentlich verschieden von der ersten aus, so ist eine dritte erforderlich.

Für die Abgabe des endgültigen Befundes ist in der Regel und sofern nicht vorschriftswidrige Mängel bei der chemischen Untersuchung konstatiert wurden, das Ergebnis der degustativen Prüfung maßgebend.

Um bei der degustativen Prüfung nicht durch das Resultat der chemischen Prüfung beeinflusst zu werden, soll die Degustation vor der letzteren stattfinden.

### Anforderungen an Spiritus, der zur Pulverfabrikation verwendet werden soll.

Er muß eine Stärke von 92,5 Gew.-% besitzen, klar, farblos, frei von fremdartigem Geruche und mit Wasser ohne Trübung mischbar sein. Der Verdampfungsrückstand darf nicht über 0,01 % betragen. Mit 2 Teilen Kalilauge gemischt und abgedampft, darf sich im Rückstand beim Ansäuern mit Schwefelsäure kein Fäulgeruch entwickeln. Mit Anilin und Salzsäure darf bei heftiger Umrührung eintreten. Beim Schichten mit gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Alkohol darf sich nach längerem Stehen keine rosarote Zone entwickeln. Mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung vermischt, darf vor 20 Minuten keine Farbveränderung eintreten. Zur Titration von 20 ccm Alkohol mit Phenolphthalein dürfen nicht über 0,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge verbraucht werden.

### Analysenresultate verschiedener Spiritusarten.

Von großem Einflusse auf die Qualität des Rohspiritus ist neben den Rohmaterialien und der Herstellungsweise vor allem die Art des Destillationsapparates. Man kann dies aus nachfolgenden Analysen ersehen. Die beiden Rohspiritusse sind mit den gleichen Apparaten aus Kartoffelmische gewonnen, nur mit dem Unterschiede, daß bei I auf der Kolonne ein Kondensator und bei II ein Dephlegmator sich befinden.

I	II
Apparat mit Kondensator	Apparat mit Dephlegmator
Alkohol 80,0 Gew.-%	84,16 Gew.-%
Säure 0	0
Furfural 0	0
SAVALLE fast schwarzbraun	hellbraun
VITAL schwarzbraun	hell
Silbernitrat dunkelbraun	farblos
Aldehydreaktion deutlich	farblos
Geruch stark nach Essig	geruch nach Ethanol



### Analysen aus Fernspitzen.

[illegible]

2000

## Zusammensetzung von Fuselöl und Vorlauf.

	Vorlauf in Gram.	Fuselöl in %		
Äthylalkohol	93,55	14,9	17,2	5,8
Nebenprodukte	0,5	—	—	—
Fuselöl	0,0	71,0	71,5	87,0
Wasser	5,95	14,1	11,3	7,2

## VII. Ausbeuten an Alkohol.

Die theoretische Ausbeute an Alkohol beträgt aus:

1 kg Traubenzucker	0,6439 l
1 „ Maltose	0,6776 „
1 „ Rohrzucker	0,6776 „
1 „ Stärke oder Dextrin	0,7154 „

Diese Ausbeuten werden jedoch im praktischen Brennereibetriebe niemals erreicht. Bei stärkehaltigen Rohstoffen beträgt die Ausbeute im günstigsten Falle 0,66–0,68 l pro kg eingemischter Stärke.

Ausbeuten	aus 100 kg	Mittel	Ausbeuten	aus 100 kg	Mittel
Kartoffeln	6,6–16,6 l	11,5–12,0 l	Pflaumen	—	8,5 l
Trockenkartoffeln	34,0–40,0 „	36,0–38,0 „	Reineclauden	—	5,5 „
Gerste	28,7–37,8 „	31,0–33,0 „	Mirabellen	—	5,2 „
Roggen	30,0–36,0 „	33,0–34,0 „	Pfirsiche	—	4,7 „
Weizen	32,0–39,0 „	34,0–35,0 „	Aprikosen	—	5,5 „
Hafer	28,0–32,0 „	28,0–30,0 „	Kirschen	—	6,0 „
Mais	26,4–39,0 „	34,0–36,0 „	Stachelbeeren	—	4,2 „
Reis	36,0–45,0 „	38,0 l	Johannisbeeren	—	3,4 „
Dari	36,0–40,0 „	38,0 „	Himbeeren	—	3,0 „
Manioka	38,0–42,0 „	38,0–40,0 l	Heidelbeeren	—	3,0 „
Buchweizen	30,0–36,0 „	—	Brombeeren	—	2,8–3,9 l
Erbsen	—	24,0 l	Maulbeeren	—	5,0 l
Kastanien	—	25,0 „	Preiselbeeren	—	0,8–1,0 „
Eicheln	—	20,0 „	Weintrauben	—	8,0 l
Pülpe	1,5–3,0 l	2,5 „	Zichorienwurzeln	—	1,0–2,5 „
Bataten	4,0–12,0 „	—	Mohrrüben	—	3,8 l
Topinambur	7,0–9,0 „	—	Johannisbrot	—	20,0–28,5 l
Helianthi	8,0–10,0 „	—	Korinthen	—	30,0–37,0 „
Rohrzucker	60,0–64,0 „	62,0 l	Feigen	—	9,3 l
Zuckerrüben	4,8–10,8 „	—	Datteln	—	28,0–29,0 „
Rübenmelasse	27,0–32,0 „	28,5 l	Mowra flowers	—	34,5 l
Zuckerrohr	8,0–11,0 „	—	Bananen	—	36,0 „
Zuckerröhrmelasse	32,0–36,0 „	—	Bananenmehl	—	41,0 „
Äpfel	—	4,7 l	Wein	—	8,0–15,0 „
Birnen	—	5,0 „	Bier	—	1,0–4,0 „
Zwetschen	—	6,5 „			

## Messen des gewonnenen Spiritus.

In vielen Betrieben läuft der gewonnene Spiritus von der Vorlage des Apparates direkt in das Sammelbassin. Soll die tägliche Erzeugung zur besseren Kontrolle des Betriebes resp. der Ausnutzung der Rohmaterialien festgestellt werden, so schaltet man häufig zwischen Destillierapparat und Sammelbassin ein mit einer Skala versehenes kleines Meßbassin. Noch besser benutzt man die besonderen Meßapparate, von denen der Präzisions-Meßapparat von SIEMENS und der Spiritus-Meßapparat von GEBR. SIEMENS die in Deutschland gebräuchlichsten sind. Ersterer dient nur zur Feststellung der Literzahl des gewonnenen Spiritus. Letzterer dagegen gibt nicht nur die Literzahl des Spiritus, sondern auch die Literzahl des in diesem enthaltenen absoluten Alkohols genau an.

## Beschreibung des SIEMENSSchen Alkohol-Meßapparates.

1. Er besteht aus einer rotirenden Meßtrommel, deren drei Kammern (Abb. 283 und 284) sich nacheinander füllen und entleeren und deren Umsetzungen auf ein Zahlwerk übertragen werden, und einem Schwimmkörper, welcher an einer horizontalen Blattfeder  $Q$  hängt und in einem mit dem zuffließenden Branntwein gefüllten Behälter taucht. Der Schwimmer nimmt in dem Branntwein je nach seiner Stärke eine höhere oder tiefere Lage ein und verändert damit auch die Stellung der Feder, diese Änderungen werden auf einen Fallhebel und sodann durch Vermittlung einer Regulirervorrichtung auf ein zweites Zahlwerk übertragen.

2. Die Meßtrommel hat einen Rauminhalt von 20 l, ihre drei gleich großen Kammern (I, II, III in Abb. 284) werden durch zwei innen an der geschlossenen Zylinder- und drei obere Schließwände gebildet. Der innere Zylinder  $D$  nimmt zunächst den Branntwein auf, der aus dem Zuströmrohr  $i$  durch ein die Trommelachse teilweise umgebendes Rohrstück  $P$  zufließt. Am  $D$  drückt der Branntwein durch eine der Spalten  $r_1, r_2, r_3$  in die zugehörige Trommelkammer ein, während die Luft durch eine der engen Röhre  $t_1, t_2, t_3$  entweicht.

Die Ausflüsse  $s_1, s_2, s_3$  der Kammern sind schützartig gestaltet und so weit fortgeführt, daß sie bei der tiefsten Stellung der betreffenden Kammer den höchsten Punkt derselben noch überragen, um vorzeitiges Ausströmen zu vermeiden.

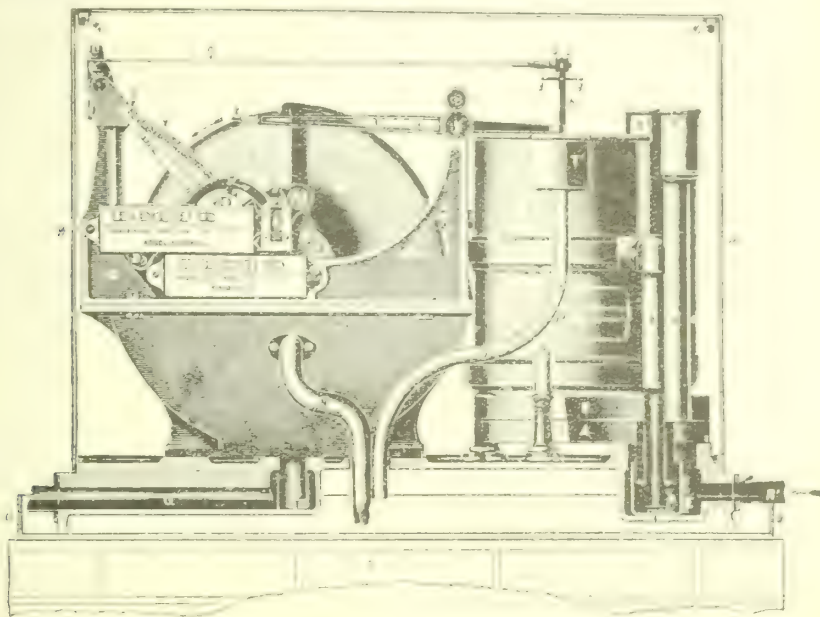


Abb. 283.

Abb. 284 gibt einen schematischen Durchschnitt der Trommel und der Zuflußeinrichtungen; der Deutlichkeit wegen sind die unmittelbar zur Trommel führenden Rohrleitungen in anderer Anordnung gezeichnet, als sie in Wirklichkeit liegen (vgl. die Ansicht in Abb. 283). In der in Abb. 284 dargestellten Lage der Trommel fließt der Branntwein durch die Spalte  $r_1$  in die Kammer I ein, während die Luft aus  $t_1$  entweicht. Da der Schwerpunkt von Kammer I während der Füllung vertikal unter der Trommelachse bleibt, so findet eine Bewegung der Trommel nicht statt. Ist aber Kammer I ganz gefüllt, so steigt das Niveau der Flüssigkeit in dem inneren Zylinder  $D$  an, bis sie durch die Spalte  $r_2$  in die Kammer II überfließt. Der hier sich sammelnde Branntwein bewirkt nunmehr eine Verlegung des Schwerpunktes der Trommel nach links, wodurch letztere sich in der durch den Pfeil angegebenen Richtung zu drehen, zu „kippen“, beginnt. Hierdurch wird aber die Spalte  $r_1$  so hoch gehoben, daß ein weiteres Einfließen in die Kammer I – während ihrer Entleerung – nicht mehr stattfinden kann. Im ferneren Verlauf der Drehung senkt sich die Ausflußöffnung  $s_1$  so tief, daß der in Kammer I befindliche Branntwein in den die Trommel umschließenden Trog  $C$  ausfließt. Hat I sich völlig entleert, so steht die Trommel so, daß der Schwerpunkt der Kammer II senkrecht unter der Trommelachse liegt, es nimmt also dann Kammer I dieselbe Stellung ein, die vorher Kammer III hatte, und nun wiederholt sich der eben beschriebene Vorgang. Aus  $C$  läuft der Branntwein durch das Rohr  $G$  ab. Hierbei geht er zunächst durch ein kurzes Schutzrohr, welches nur nach rechts offen ist, so daß die Einführung von Drähten od. dgl. durch  $G$  hindurch behufs Störung der Trommelbewegung verhütet wird.

3. Der alkoholometrische Teil des Apparates besteht in einem Schwimmer  $P$ , einem allseitig verschlossenen Zylinder aus verzinnem Kupferblech. Der Schwimmer befindet sich in dem Sammeltopf  $T$  (Abb. 283 und 284), in welchem der Branntwein vor Eintritt in die Trommel sich ansammelt; er hängt mittels eines dünnen Drahtakens an dem freien Ende einer stählernen Blattfeder  $Q$  (Abb. 283), deren anderes Ende fest liegt, so daß sie durch das Gewicht des Schwimmers gespannt wird. Um dem Schwimmer eine bestimmte Höhe über dem Niveau des Branntweins zu geben, ist eine Regulirvorrichtung angebracht, die durch eine Schraube  $R$  auf der Feder  $Q$  wirkt.

ein Gehäuse  $h$  eingeschaltet. Mit diesem ist mittels eines Universalgelenkes der bei  $y$  (Abb. 283) in Stahlspitzen gelagerte Stoßhebel  $x$  verbunden, so daß jeder Neigung der Feder eine bestimmte Stellung von  $x$  entspricht.

4. Für die Registrierung dieser Stellungen dienen der Fallhebel  $XH$  mit der Kurve  $X$  und das Alkoholrad  $R$ . Auf der Trommelachse ist nämlich die dreiflügelige Scheibe  $M$  (Abb. 284), das sog. Kleeblatt, aufgekeilt und seitwärts von der Trommelachse, etwas höher als diese, eine zweite Achse gelagert, um welche der Fallhebel  $XH$  sich dreht. Die Scheibe  $M$  nimmt an der Drehung der Trommel teil; auf ihrem Rande liegt mit einer Rolle der eine Arm  $H$  des Fallhebels auf. Sein anderer Arm  $X$  ist ein auf einer Seite kurvenartig begrenztes Blatt. Auf die Achse des Fallhebels ist ferner das Rad  $R$ , das Alkoholrad, mit einer die Achse umschließenden Buchse lose aufgesteckt.

Bei der Drehung der Trommel rollt die Rolle des Fallhebels auf dem Rande der Scheibe  $M$ . Die drei Flügel der letzteren entsprechen den drei Trommelkammern. Entleert sich eine Kammer, so beginnt während der dadurch eingeleiteten Trommelkipfung die Rolle in die nächste Einbuchtung der Scheibe  $M$  hinein zu gleiten. Infolge davon dreht sich der ganze Fallhebel nach rechts, hierbei stößt aber das Kurvenblatt  $X$  an geeigneter Stelle gegen den Stoßhebel  $x$  und wird von diesem festgehalten, da die Kurve und das Ende des Stoßhebels mit kleinen, ineinander greifenden Zähnen versehen sind. Auf solche Weise festgehalten, verhindert die Kurve ein weiteres Herabsinken der Rolle in die Einbuchtung der Scheibe  $M$ . Somit wird der Winkelwert der Drehung, welche der

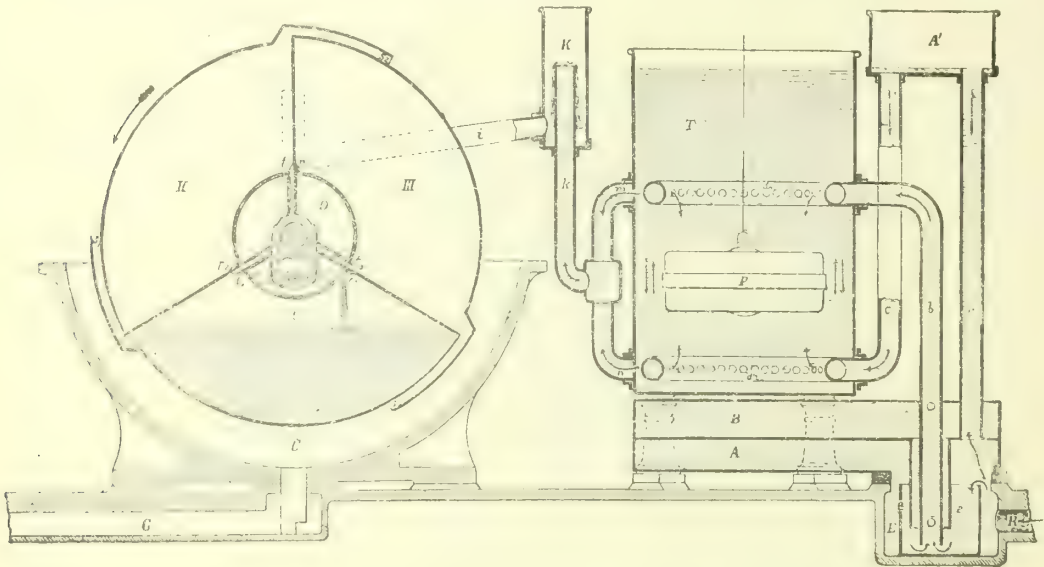


Abb. 284.

Fallhebel bei jeder Entleerung der Trommelkammer ausführt, durch die Stellung des Stoßhebels  $x$ , d. i. durch den Alkoholgehalt des in dem Sammeltopf  $T$  enthaltenen Branntweins (vgl. unter 6) bedingt.

Im weiteren Verlauf der Trommelkipfung wird die Rolle durch die Scheibe  $M$  wieder angehoben, bis bei beendeter Entleerung der Trommelkammer der Fallhebel in seine Anfangslage zurückgeführt ist. Hierbei beschreibt er einen gleich großen Bogen wie vorher beim Hinabgleiten der Rolle. Die Aufwärtsbewegung des Fallhebels macht aber das Alkoholrad  $R$  mit, welches somit ebenfalls um den gleichen Bogen fortschreitet. Letztere Bewegung wird schließlich durch ein mit dem Rade fest verbundenes Zahnrad auf das Alkoholzählwerk übertragen.

5. Die Verbindung des Rades  $R$  mit dem Fallhebel bei der Aufwärtsbewegung des letzteren bewirkt ein Kugelgesperre. Der Arm  $H$  enthält vier nach unten hin sich verengende Aussparungen, sog. Taschen, in welche je eine kleine Kugel eingelegt ist. Bei der Aufwärtsbewegung von  $H$  werden diese Kugeln in den engeren Raum der Taschen gepreßt, sie drücken gegen den Radkranz von  $R$  und klemmen somit das Rad an den Arm  $H$  fest. Bei der Aufwärtsbewegung des Armes gelangen dagegen die Kugeln in den weiteren Raum der Taschen;  $R$  wird dann nicht mitgenommen. Um zu verhindern, daß  $R$  sich in entgegengesetztem Sinne drehen kann, ist in einem besonderen, an den unbeweglichen Teilen des Apparates befestigten Ansatzstück  $L$  (Abb. 283) ein ebensolches Kugelgesperre angebracht. Das Rad  $R$  kann demgemäß nur von rechts nach links sich drehen.

6. Je nach der Dichte des in dem Topfe  $T$  enthaltenen Branntweins wird der Schwimmer  $P$  mit größerer oder geringerer Kraft die Feder  $Q$  spannen; er wird in alkoholreicheren, minder dichten Branntwein tiefer eintauchen als in alkoholärmeren und dichterem. Mithin wird er in ersterem Falle die Feder  $Q$  und das mit ihm verbundene Ende des Stoßhebels  $x$  tiefer hinabziehen. Dann stellt sich aber das andere Ende des Stoßhebels höher; demzufolge wird in solchem Falle, wenn die Kurve gegen den Stoßhebel sich anlegt, auch der Berührungspunkt beider höher liegen als bei alkoholärmerem Branntwein.

Die Kurve ist so gestaltet, daß sie bei derjenigen Stellung des Stoßhebels, welche einer Topffüllung von reinem Alkohol (100%) entspricht, eine Winkelbewegung von genau 36 Grad macht, che

sie auf den Stoßhebel trifft. Enthält dagegen der Topf Branntwein von 50% Stärke, so steht der Stoßhebel entsprechend tiefer als bei 100%, der bei der Trommelabspinnung des Stoßhebels berührende Punkt der Kurve liegt dann so, daß die Bewegung der Kurve bis zur Berührung mit dem Stoßhebel nur halb so groß ist als bei 100%, also  $\frac{50}{100} \times 36$ , d. i.  $18^\circ$  erreicht. Hat überhaupt die Flüssigkeit im Topf eine Stärke von  $a\%$ , so ist der entsprechende Punkt der Kurve so angelegt, daß die Winkelbewegung der letzteren bis zur Berührung mit dem Stoßhebel  $\frac{a}{100} \times 36^\circ$  betragt. Die Stellen der Kurve, an denen für die verschiedenen Stärken Berührung mit dem Stoßhebel stattfindet, sind mit den entsprechenden Prozentzahlen bezeichnet und durch einen Strich hervorgehoben (Abb. 283).

Wie unter Nummer 4 angegeben worden ist, schreitet das Alkoholrad um genau denselben Winkelbetrag fort wie der Fallhebel bei seiner Aufwärtsbewegung; bei Füllung des Topfes  $T$  mit reinem Alkohol (100%) beträgt also seine Bewegung ebenfalls  $36^\circ$ . Die Übertragung zwischen Alkoholrad und Alkoholzählwerk ist ferner derart angeordnet, daß der Bewegung des Rades um  $1/3$  ein Fortschreiten des Zählwerkes um  $62,3\text{ l}$ , d. i. um den Raumgehalt einer Trommelkammer, entspricht. Da nun auf die Entleerung einer jeden Trommelkammer je eine Aufwärtsbewegung des Fallhebels entfällt, so schreitet bei Füllung des Apparates mit reinem Alkohol das Branntweinzählwerk (vgl. unter Nr. 9) und das Alkoholzählwerk um gleiche Beträge fort. Ist dagegen der Apparat mit 50% igem

Branntwein gefüllt, so beträgt der Fortschritt des Alkoholzählwerkes  $\frac{50}{100} \times 62,3\text{ l}$ , d. i.  $31,15\text{ l}$ . Das Branntweinzählwerk, das erstere schreitet also dann für jede Kammerentleerung um  $3\frac{1}{3}\text{ l}$  fort. Überhaupt schreitet das Alkoholzählwerk, bei Füllung des Apparates mit Branntwein von  $a\%$  Stärke für jede Kammerentleerung um  $\frac{a}{100} \times 62,3\text{ l}$  fort.

7. Der Alkoholmesser soll die Alkohol- und Branntweinmenge bei der Normaltemperatur anzeigen, ist also für  $12\frac{1}{2}^\circ\text{ R}$  oder  $15,55^\circ$  des hundertteiligen Thermometers eingerichtet.

Bei jeder anderen Temperatur würde der Alkoholmesser unrichtige Angaben liefern. Denn erstens entspricht bei anderen Temperaturen als der Normaltemperatur die Stellung des Schwimmers und damit auch die des Stoßhebels der scheinbaren Stärke des im Topfe enthaltenen Branntweins, nicht aber seiner wahren Stärke, d. h. nicht seinem Alkoholgehalte bei  $12\frac{1}{2}^\circ\text{ R}$ . Zweitens wird mit einer vollen Umdrehung der Trommel zwar bei jeder Temperatur — abgesehen von der unbedeutenden Ausdehnung der Trommel selbst — eine Menge von  $20\text{ l}$  vermessen, die vermessene Flüssigkeit nimmt aber, wenn man sie auf die Normaltemperatur bringt, einen größeren oder kleineren Raum als  $20\text{ l}$  ein, je nachdem ihre Temperatur vorher niedriger oder höher war als  $12\frac{1}{2}^\circ\text{ R}$ . Beiden Fehlern, welche die Angaben des Alkoholmessers erheblich verfälschen können, ist dadurch zu begegnen versucht, daß der Schwimmer mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, die sich stärker ausdehnt als der durchschnittlich in der Brennerei erzeugte Branntwein, und daß seine Wände so dünn hergestellt sind, daß sie sich wölben und so der Ausdehnung der Flüssigkeit folgen. Eine Ausgleichung der Fehler wird allerdings nur für Branntwein von etwa 63 Raumprozent gewonnen, doch sind die bei Branntwein von anderer Stärke übrig bleibenden Fehler im allgemeinen klein und für die Steuerberechnung nur in besonderen Fällen von Bedeutung. In letzteren Fällen kann die Verwendung von Schwimmern besonderer Einrichtung angeordnet werden. Außerdem ist noch, um bei schwachen Stärken der Ausnutzung jener Fehler zu Gunsten der Stimmverhaltung vorzubeugen, die Kurve unterhalb 40 Raumprozent für eine höhere Temperatur, nämlich  $22,5^\circ$  des hundertteiligen Thermometers, eingerichtet.

8. Die Bewegungen der Trommel sowie des Alkoholrads werden durch je einen auf der Trommelachse und der Buchse des Alkoholrads befindlichen Trieb auf Zählwerke übertragen. Das untere, das Branntweinzählwerk (mit dem Alkoholmesser durch Spiralen gekuppelt, vgl. Abb. 283), gibt die Liter des durch die Meßuhr geflossenen Branntweins an, das obere, das Alkoholzählwerk (mit dem Alkoholmesser durch „Absol. Alkohol“ gekennzeichnet, vgl. Abb. 283), die Liter des im Branntwein enthaltenen Alkohols an.

9. Der der Meßuhr zufließende Branntwein tritt durch das Rohr  $R^1$  ein (Abb. 283 und 284) und gelangt zunächst in die Dose  $E$ . Diese ist durch den Einsatz  $e$  in zwei Teile getrennt. Der untere auf den Boden des inneren Teiles reicht das in den Topf  $T$  führende Rohr  $b$ ; nach oben erweitert sich die Dose zu einem flachen Sammelzylinder  $A$  und mündet in dem aufsteigenden Rohr  $a$ , unmittelbare Fortsetzung  $a$  endet in einem den Topf  $T$  übertragenden Aufsatzbock  $A^1$  von dem aus das Rohr  $c$  nach unten in den Topf führt (vgl. insbesondere Abb. 284). Obenhalb des Zylinders  $A$  findet sich ein ähnlicher flacher Zylinder  $B$  mit rohrartigem, nach unten durch  $A$  in den Einsatz  $e$  reichenden Stutzen, der das Rohr  $b$  umschließt, das letztere sieht durch zwei Löcher mit dem Zylinder  $B$  und dessen Einsatz in Verbindung. Die in den Topf  $T$  führenden Röhren  $b$  und  $c$  enden im Innern des Topfes in zwei ringförmige Röhren, die Schlangen  $d_1$  und  $d_2$ , die mit einem U-förmigen mit Gummiringen versehen sind, wie Abb. 1 sie andeutet. Etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Schlangen und dem Schwimmer  $P$  schweben.

Der Zweck dieser Einrichtung ist, eine Durchmischung der Flüssigkeit in dem Schwimmertopfe zu erzielen. Ihre Wirkweise ist folgende: Gesetzt, der Topf und die Zuleitungen, also auch die Dose und die Zylinder  $A$  und  $B$ , seien mit Branntwein von einer gewissen Stärke gefüllt und es fließe durch das Einflußrohr  $R^1$  Branntwein zu, der wärmer als der im Topf vorhandene ist. Der neu zufließende Branntwein wölbt dann in der Dose  $E$  nach oben, während die in der Dose vorhandene weniger dichte Füllung gelassen wird. Ist der wärmere Branntwein bis zum Rande der inneren Dose  $e$  gelangt, so beginnt er auch in diese zu fließen und in die Rohr  $b$  und in den Zylinder  $B$  zu steigen. Aus diesem drückt er den wärmeren Branntwein in das Rohr  $c$ , und indem er zugleich in diesem Rohre ansteigt, vermischt er sich mit dem darin befindlichen Branntwein zu einem weniger

dichten Brantwein. Gleichzeitig drängt er den leichten Brantwein des Zylinders *A* in das Rohr *a*. Hiernach gelangt der leichte Brantwein der Dose *E* und des Zylinders *A* durch *a* in *A'* und von *A'* durch *c* in *d*, und in den Topf *T*, um dort als leichter Brantwein in die Höhe zu steigen, und der dichte Brantwein, vermischt mit dem leichten des Zylinders *B*, durch *b* in *d*<sub>1</sub> und in den Topf *T*, um dort, wenn auch verdünnt, aber jedenfalls immer noch dichter als der aus *d*<sub>2</sub> zufließende, herabzusinken. Ist dagegen der in die Dose *E* neu einfließende Brantwein alkoholreicher, also weniger dicht als die Füllung der Dose, so steigt er auf und nimmt überwiegend seinen Weg durch das Steigrohr *a* bis in das Aufsatzbecken *A'*. Von dort gelangt er durch das Rohr *c* von unten her in die Schlange *d*<sub>2</sub> und in den Topf. Der Brantwein, der unterdessen auch in das Rohr *b* gelangt, ist der kleinere Teil des zufließenden und erfährt noch dadurch, daß er beim Eintritt in die Löcher des Zylinders *B* sich mit dessen Inhalt vermischt, einen Aufenthalt, der hinreicht, dem Hauptteile den erwähnten Weg zu sichern.

Demzufolge wird der alkoholärmere, also dichtere Brantwein stets von oben her durch *d*<sub>1</sub>, der leichtere von unten her durch *d*<sub>2</sub> in den Topf eintreten; da nun der erstere das Bestreben hat, von oben nach unten zu sinken, der letztere von unten nach oben zu steigen, so findet um den Schwimmer *P* eine fortdauernde Durchmischung der Flüssigkeit statt und die Stellung des Schwimmers wird der mittleren Stärke des durch den Topf fließenden Brantweins entsprechen.

In gleicher Höhe mit den Schlangen liegen zwei Ablaufrohre *m* und *n* (Abb. 284; in der Ansicht der Abb. 283 werden sie durch den Topf *T* verdeckt), die sich zu dem Steigrohr *k* vereinigen; der aus *k* überströmende Brantwein sammelt sich in dem weiteren Rohre *K* und fließt von hier durch *i* in die Trommel.

10. Die Geschwindigkeit des Zuflusses zum Alkoholmesser wird zwar durch die Weite des Zuflußrohres *R'* und der vor ihm liegenden Leitungen in gewissen Grenzen gehalten, immerhin liegt aber die Möglichkeit vor, daß die Geschwindigkeit absichtlich oder infolge grober Fahrlässigkeit soweit gesteigert wird, daß der in den Topf *T* einfließende Brantwein nicht schnell genug abfließen kann, demzufolge ansteigt und schließlich unvermessen überläuft.

Um zu verhüten, daß der überlaufende Brantwein aufgefangen wird, und um jedenfalls zu bewirken, daß ein derartiger Vorgang zur Steuerbehörde gelangt, ist außen am Topf *T* ein kleines Überlaufbecken *T'* (Abb. 283) angesetzt, das mittels einer Aussparung am Rande des Topfes *T* mit diesem in Verbindung steht. Füllt sich das Becken bis zu einer gewissen Höhe mit Flüssigkeit, so läuft diese durch das in dem Becken in die Höhe geführte Rohr *O* ab. Letzteres mündet unmittelbar über einem in den gemauerten Unterbau, auf dem der Alkoholmesser stets eingesetzten Rohrstutzen *o*, der sich bis zu einem etwas tiefer eingemauerten Einsatzkasten fortsetzt. Der übergelaufene Brantwein fließt in diesen Kasten und, wenn dieser voll ist, in den Unterbau. Findet sich Brantwein im Kasten und zugleich im Überlaufbecken, so ist auf ein Vorkommnis dieser Art zu schließen.

Um auch das Verstopfen des Abflußrohres *G* (Abb. 283) unschädlich zu machen, ist in den Trog *C* ein Heber gesetzt, der außen in Gestalt des Rohres *N* sichtbar ist. Beim Verstopfen von *G* staut sich der Brantwein in *C* und läuft durch den Heber *N* ab, so daß er wiederum durch den Rohrstutzen *o* in den vorhin erwähnten Einsatzkasten gelangt. Findet sich, ohne daß zugleich das Überlaufbecken angefüllt ist, Brantwein im Hauptkasten vor, so wird er in der Regel aus dem Troge *C* herrühren.

11. Der Alkoholmesser wird von dem Umschließungskasten *W* (Abb. 283), der in der Vorderwand mit einer Glasscheibe behufs Beobachtung des Alkohol-Registrierwerkes versehen ist, umgeben und dieser wiederum von einem Zinksturz. Beide Kasten sind mit Einrichtungen versehen, die eine steuersichere Verschlüßung des ganzen Apparates gestatten.

Von der Firma SIEMENS & HALSKE wird auch eine einfache Meßuhr, die nach dem System der Wassermesser eingerichtet ist, geliefert. Diese kommt jedoch nur für größere Betriebe in Frage. In Österreich-Ungarn finden der DALAINSKISCHE, PRICH-WIJSERSCHE und BESCHORNERSCHE Meßapparat Verwendung. Diese sind meist einfache Apparate, die nur die Litermenge des Spiritus anzeigen.

### VIII. Abfallprodukte der Brennerei.

Abgesehen von den bei der Raffinierung des Rohspiritus erhaltenen Fuselölen, über welche Näheres unter Amylalkohol zu suchen ist, kommen als Nebenprodukte namentlich die entgeistete Maische (Schlempe) und das Kohlendioxyd in Frage, welches letzteres bei der Spaltung des Zuckers entsteht; über weitere Nutzbarmachung von Hefe s. u. Preßhefe.

#### 1. Schlempeverwertung.

Die entgeistete Maische bezeichnet man als Schlempe. Sie dient teils als wertvolles Futtermittel, teils findet sie als Düngemittel oder als Rohprodukt für die Herstellung verschiedener Chemikalien Verwendung.

Schlempen aus Maischen stärkemehlhaltiger Rohstoffe. Der Gehalt an wertbestimmenden Bestandteilen und die Zusammensetzung der Schlempen ist sehr



Die Zusammensetzung der verschiedenen Schlemparten.

Art der Schlempe	Prozentischer Gehalt an Rohnährstoffen					Prozentischer Gehalt an verdaulichen Nährstoffen					Verdauliches Eiweiß %	Stärke wert per dz kg
	Wasser	Rohprotein	Wirkliches Eiweiß	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	Rohprotein	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe und Rohfaser		
A. Frische Schlempen												
Kartoffelschlempe	94,3 91,2-97,3	1,2 0,9-1,6	0,9 -	0,1 Spur bis 0,3	3,1 2,3-3,8	0,6 0,5-1,0	0,7 0,5-2,0	0,6 0,5-1,0	- Spur bis 0,2	2,3 1,7-3,0	0,5 0,3-1,1	2,6 -
Roggenschlempe	92,2 86,8-96,6	1,7 1,2-2,3	1,5 -	0,4 0,3-0,7	4,6 3,7-5,6	0,7 0,4-1,3	0,4 0,1-0,5	1,1 0,8-1,6	0,3 0,2-0,5	4,1 2,9-4,7	0,9 0,6-1,2	4,8 -
Weizenschlempe	89,0 88,9-89,2	2,2 1,4-3,0	1,9 -	0,6 0,5-0,7	7,1 5,9-8,3	0,7 0,3-1,0	0,4 0,2-0,6	1,5 0,9-2,3	0,4 0,4-0,6	5,9 4,4-7,4	1,2 0,9-1,9	6,8 -
Maisschlempe	91,3 87,7-94,3	2,0 1,6-2,3	1,8 -	0,9 0,5-1,4	4,5 3,2-5,8	0,8 0,5-1,4	0,5 0,3-0,8	1,3 1,0-1,6	0,8 0,3-1,2	3,6 2,2-5,1	1,1 0,7-1,4	5,5 -
Schlempe bei Hefeentnahme	94,3 88,0-96,8	1,2 0,5-2,2	1,0 -	0,4 0,2-0,8	3,4 2,4-4,0	0,4 0,1-0,7	0,3 0,1-0,4	0,8 0,3-1,7	0,3 0,1-0,6	2,8 1,7-3,7	0,6 0,2-1,4	3,5 -
Zwetschenbranntweinschlempe	93,4 92,2	0,4 1,9	0,3 1,2	0,2 -	4,8 4,0	0,6 -	0,6 1,9	0,3 1,0	0,1 -	3,8 3,6	0,2 0,3	3,5 3,7
Melasseschlempe	90,2-95,2	1,2-3,0	-	-	2,7-5,8	-	1,5-2,2	0,7-1,7	-	2,2-5,2	0,4-1,0	-
Rübenschlempe	94,02	0,82	-	0,1	-	-	0,86	-	-	-	-	-
B. Getrocknete Schlempen												
Kartoffelschlempe	10,0	24,3	21,9	3,7	40,8	9,5	11,7	12,2	1,8	22,4	9,4	31,2
Roggenschlempe	7,8-21,6	18,5-26,4	20,1	3,0-8,1	2,4-43,4	7,2-10,6	5,9	14,5	4,9	43,0	11,9	53,2
Weizenschlempe	5,8-15,0	19,9-25,5	25,3	4,3-7,9	36,8-58,2	4,0-13,6	8,7	20,1	7,9	30,4	16,7	52,8
Maisschlempe	10,0	27,1	24,0	8,5	33,7	8,5	5,6	18,2	12,0	29,2	15,1	60,6
Roggen- und Maisschlempe	5,0-11,7	18,0-39,0	22,9	7,4-21,5	23,7-49,7	4,0-19,9	4,2	16,4	11,7	35,3	13,6	62,7
Fransösische Maisschlempe	4,6-13,9	21,1-32,5	38,3	8,2-22,0	18,0-44,1	5,6-28,6	6,1	32,8	8,6	26,1	32,1	65,5
Reisschlempe	4,6-7,8	35,8-40,9	36,5	9,9-13,3	24,8-27,2	8,6-13,1	4,2	22,8	14,0	20,3	20,5	60,9

Die Schlempe ist ein äußerst gesundes Futter, jedoch nur, wenn sie in un-  
verdorbenen Zustände verfüttert wird. Da sie einen guten Nährboden für Mikro-  
organismen bildet, muß dafür Sorge getragen werden, daß eine Infektion nach dem  
Verlassen des Destillationsapparates vermieden wird. Dies kann man erreichen, wenn  
man die Schlempe bei Temperaturen nicht unter 62,5° aufbewahrt oder sie rasch  
unter 15° herunterkühlt. In den meisten Fällen wird sie im frischen Zustande ver-  
füttert oder warm aufbewahrt; in einigen Großbetrieben des Auslandes wird sie  
auch getrocknet und bildet in dieser Form einen geschätzten Handelsartikel. Nach  
KELLNER gibt man an Mastochsen bis 60 l, Milchkühe und Zugpferde bis 40 l  
an Mastschafe und Mastschweine 2–3 l pro Tag. Arbeitspferde erhalten 10–15 l.

In früheren Zeiten wurde bei Verfütterung von Schlempe beim Vieh oft das  
Ausbrechen von Schlempekrankheiten beobachtet, von denen die Schlempekrankheit die  
häufigste war. Über die Ursache der letzteren gehen die Ansichten weit auseinander.  
Seit die Technik der Gärungsgewerbe so bedeutende Fortschritte gemacht hat, ist  
das Ausbrechen der Schlempekrankheit immer seltener geworden. Sie zeigt sich jetzt  
nur noch bei schweren, durch Unreinlichkeit verursachten Betriebsstörungen und  
bei nachträglicher Infektion der Schlempe. In einem gut geleiteten Betriebe kommt  
sie kaum vor. In neuerer Zeit werden vielfach unberechtigte Angriffe gegen die  
Schlempefütterung erhoben, mit der Behauptung, daß die Milch hierdurch ver-  
dünnt und verschlechtert werde. Diese Behauptungen sind absolut unzutreffend.

### Beförderung und Trocknung der Schlempe.

Die heiße Schlempe fließt vom Destillierapparate entweder in eine Schlempe-  
grube, von wo sie mittels Pumpe in den Stall befördert wird, oder in einen Montejus,  
von wo sie mittels Dampfdrucks in den Stall gelangt.

Abb. 285 zeigt einen solchen Montejus. Er ist mit  
dem Schlempezulauf oben und dem Schlempeablauf  
unten versehen. Oben trägt er außerdem ein Mann-  
loch, einen Lufthahn und eine Dampfzuführung. Beim  
Füllen des Montejus ist der Lufthahn offen, zum Ent-  
leeren wieder geschlossen und die Dampfzuführung geöffnet.

An Stelle des Montejus verwendet man  
in neuerer Zeit auch den Schlempeheber von  
R. HÜBNER, Züllichau (Abb. 286).

Die aus dem Destillierapparat abfließende  
Schlempe tritt durch das Eintrittsventil 1 in den  
Heber ein. Mit dem Ansteigen der Flüssigkeit im Heber  
wird ein in diesem befindlicher Schwimmer gehoben,  
welcher mit einer Stange fest in Verbindung steht. Die  
Schwimmerstange bewegt bei ihrem Aufwärtssteigen  
einen Hebel, welcher mit einem Schaltwerk 2 derart  
gekuppelt ist, daß dieses bei seiner höchsten Stellung  
einen Dreiwegeschieber so einschaltet, daß direkter  
reduzierter Dampf in den Heber eintreten kann und  
auf die Flüssigkeit drückt. Hierdurch wird die Flüssig-  
keit durch das Austrittsrückschlagventil 3 durch eine  
anschließende Leitung nach dem Schlempereservoir  
befördert. Mit dem Sinken des Flüssigkeitspiegels  
bewegt sich auch der Schwimmer abwärts und nimmt  
den Hebel mit nach unten, welcher alsdann in seiner  
niedrigsten Stellung durch das Schaltwerk den Drei-  
wegeschieber wieder so bewirkt, daß der Kesselampf  
apparat hergestellt wird, durch welche der in dem Heber befindliche Dampf zum Destillationspunkt für  
weiteren Ausnutzung zuströmt. Dieses Spiel wiederholt sich stets von neuem.

Wie aus vorstehender Beschreibung ersichtlich, ersetzt der Heber gleichzeitig Schlempe-  
regulator und Montejus oder Schlempezulauf und Pumpe. Der Apparat wirkt vollständig auto-  
matisch und stellt in jedem Falle eine unmittelbare Verbindung des Kesselraumes dar. Man  
kann mit ihnen Schlempe ca. 650 m weit bzw. 20 m hoch befördern.



Abb. 285

Abb. 287 und 288 stellen Schlemmpetrocknungsanlagen der Firma VENULETH und ELLENBERGER in Darmstadt dar.

Bei Abb. 287 wird die Schlempe mittels Pumpe *b* aus der Schlempegrube *a* nach dem Verdampfapparat *c* und von da nach dem Eindickapparat *d* befördert. Hier wird sie durch Abdampf oder Frischdampf

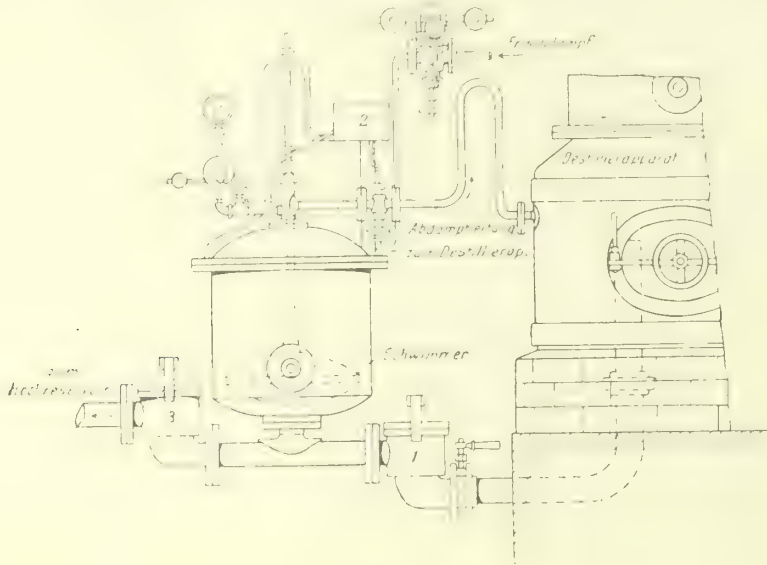


Abb. 286.

eingedickt und kommt dann nach dem Trockenapparat *e*, der aus 2 geheizten, gegeneinander drehbaren gußeisernen, mit Schabemessern versehenen Walzen besteht. Die getrocknete Schlempe gelangt schließlich in die Nachtrokenapparate.

Abb. 288 stellt eine Schlemmpetrocknungsanlage nach dem Abpreßverfahren dar.

Die Schlempe wird aus den Vorratsreservoirs nach einem Rührbassin gefördert, wo sie durch Rührwerke in steter Bewegung gehalten wird, damit sie in gleichmäßiger Konsistenz von der Pumpe (*b*) der Filterpresse (*c*) zugeführt werden kann. Hier werden die Schwebestoffe als Preßkuchen gewonnen,

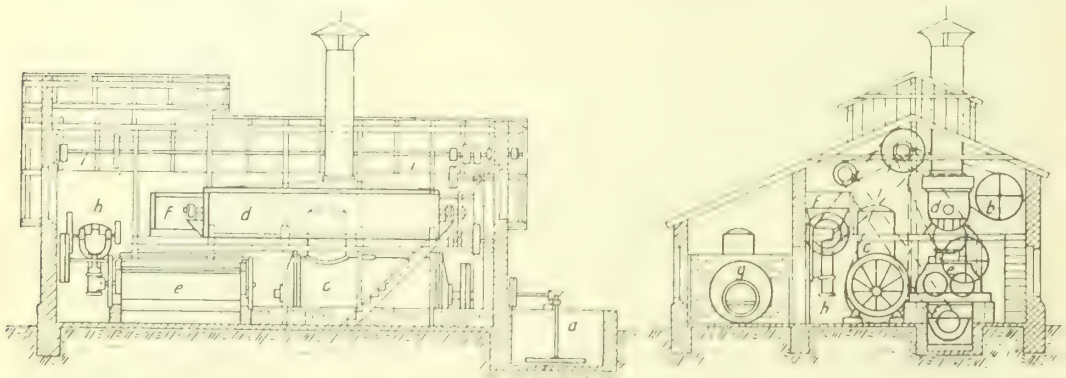


Abb. 287. Schlemmpetrocken-Anlage der ACHTEN-MASCHINENBAU-ANSTALT VORM. VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt. Per Stunde 1200 l Schlempe trocknend.

*a* Schlempegrube; *b* Schlempepumpe; *c* Verdampfapparat; *d* Eindickapparat; *e* Trockenapparat; *f* Nachtrokenapparate; *g* Dampfessel; *h* Dampfmaschine; *i* Transmission; *k* Schornstein.

während das abgepreßte Wasser nach einem Kanal abfließt oder zum Tränken des Viehes benutzt wird. Die Schlempekuchen werden zum Trocknen auf den Walzen-Trocken-Apparat (*e*) gebracht. Von hier fällt die getrocknete Schlempe in eine Mulde (*f*), welche die Schlempe noch etwas nachtrocknen läßt und zugleich als Transportvorrichtung dient. Sie bringt die getrocknete Schlempe einem Elevator (*g*) zu, welcher sie nach der Sichtmaschine (*h*) hebt. Hier werden die größeren Teile von der absackfähigen Schlempe geschieden und letztere zugleich eingesackt, worauf die Schlempe gelagert werden kann.

Zum Waschen der Filtertücher der Filterpresse dient die Filtertücher-Waschmaschine (*d*).

Zum Abführen der beim Trocknen über dem Apparat entstehenden Dämpfe ist ein Dunstschlot (*k*) angeordnet, welcher bis über das Dach des Gebäudes sich erstreckt und die Dämpfe ins Freie ableitet. Die Gesamtanlage wird durch die Transmission (*l*) angetrieben, welche durch einen Elektromotor oder eine Dampfmaschine von *m* her bewegt werden kann. Die ganze Anlage ist im Anschluß an eine Brenneret gebaut, durch deren Dampfrohr auch die Transmission mit Dampf versorgt. Die Anlagen können jedoch auch selbständig für sich gebaut werden.

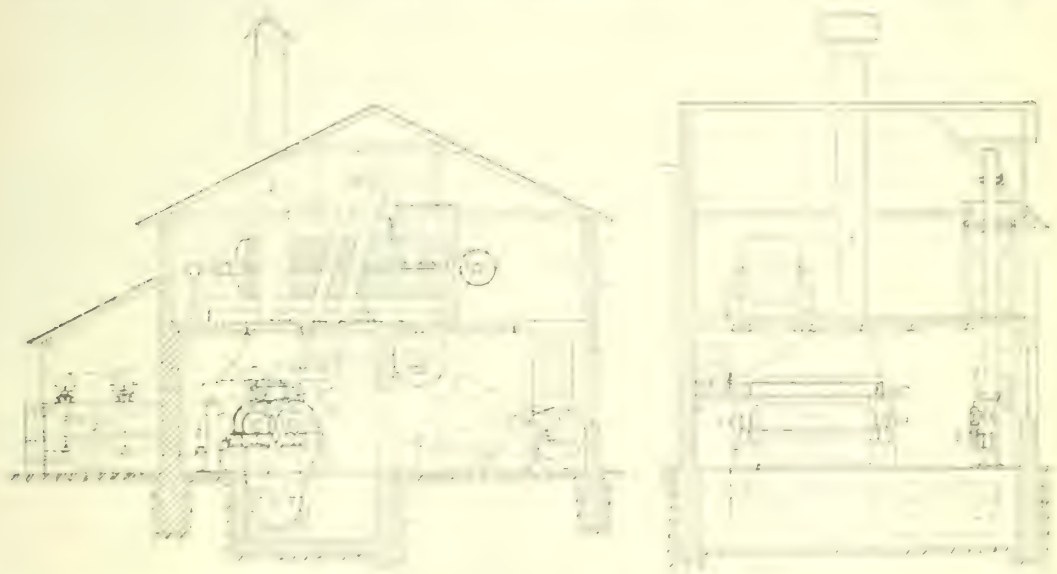


Abb. 288. Schlepmpetrocken-Anlage der ACTIEN-MASCHINENBAU-ANSTALT VORM. VENULETH & ELLENBERGER, DARMSTADT.

*a* Schlempe-Zwischengefäß; *b* Schlempepumpe; *c* Filterpresse; *d* Waschmaschine für Filtertücher; *e* Trockenapparat; *f* Nachtrocknenmulde; *g* Elevator f. getr. Schlempe; *h* Sichtmaschine; *i* Elektromotor; *k* Dunstschlot; *l* Haupttransmission; *m* Vorgelege.

**Schlempen aus Maischen zuckerhaltiger Rohstoffe.** Die Maischrückstände aus Zuckerrüben und Obstmaischnen finden ebenfalls als Viehfutter Verwendung. Die Melasseschlempen sind jedoch hierzu nicht geeignet, da der hohe Salzgehalt ihre Verfütterung nicht ratsam erscheinen läßt. Dagegen bilden sie ein wertvolles Düngemittel und werden in kleinen Betrieben, die mit Landwirtschaft verbunden sind oder solche in der Nähe haben, meist als Dung auf das Feld gefahren. In größeren

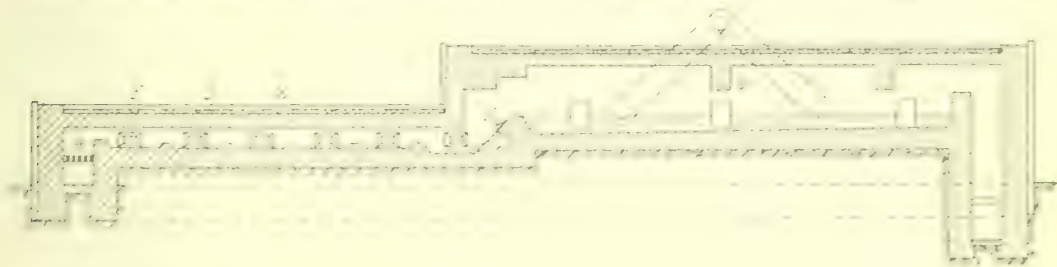


Abb. 289. Kombiniertes Ofen System Grimma der MASCHINENBAU-A.-G. GRIMMA.

Betrieben werden sie eingedickt und entweder direkt auf Schlumpkohle weiter verarbeitet oder zu diesem Zwecke an chemische Fabriken geliefert.

Die eingedickte Schlempe kann verarbeitet werden auf:

1. Schlumpkohle ohne Gewinnung des Stickstoffes;
2. Schlumpkohle bei Gewinnung des Stickstoffes in Form von Ammoniak und Cyanverbindungen (s. Ammoniak S. 364 und Cyanverbindungen).
3. Melasseschlumpedünger (s. Düngemittel).

Bei der Schlempekohleerzeugung ohne Gewinnung des Stickstoffes im Gamerofen kann man aus 100 kg konz. Schlempe 25 kg Kohle mit 45–46 % Kaliumcarbonat gewinnen.

Die Eindickung der Melasseschlempe wird entweder im Vakuumkocher oder in besonderen Schnellverdampfern (s. Abdampfen) bewirkt.

Die Verbrennung der Schlempe zu Kohle findet im Porion- oder Gamerofen oder in dem kombinierten Ofen der MASCHINENBAUAKTIENGESellschaft GOLZERN-GRIMMA statt. Abb. 289 stellt diesen Ofen dar. -

Die von der Verdampferstation kommende, je nach ihrer Zusammensetzung auf ca. 9–11° Be. eingedickte Schlempe gelangt zunächst in die mit zwei Schaufelwellen ausgestattete und hinsichtlich Fläche und Inhalt zweckentsprechend gewählte Verdampfkammer V, in der die weitere Eindickung durch die aus dem Verbrennungssofen kommenden Heizgase erfolgt. Auf ca. 25–30° Be. eingedickt,

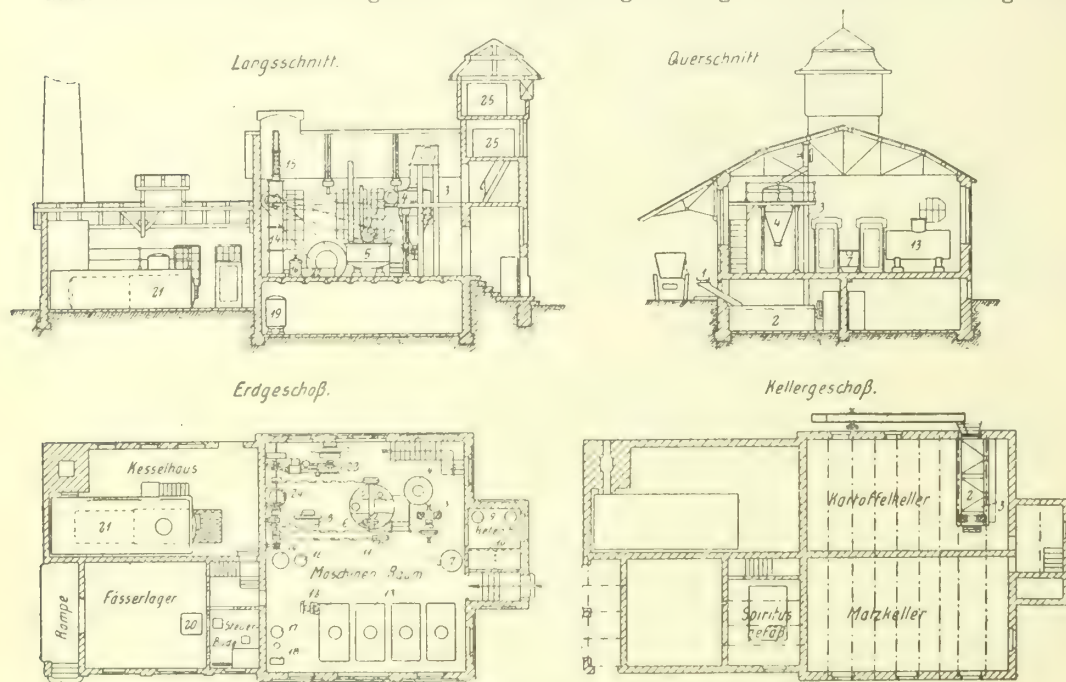


Abb. 290. Kartoffelbrennerei für 5000 l Alkohol von A. WAGENER, Cüstrin-Neustadt  
1 Schüttelrinne; 2 Wäsche; 3 Kartoffelelevator; 4 Henze; 5 Vormaischbottich; 6 Ventilator; 7 Quellstock; 8 Malzquetsche; 9 Hefengefäße; 10 Wärmeschränk; 11 Süßmaisbaspumpe; 12 Dampfmaisbaspumpe; 13 Gärgefäße; 14 Destillierapparat; 15 Depliegator; 16 Schlempereregulator; 17 Spirituskühler; 18 Meßuhr; 19 Montejus; 20 Spirituswaage; 21 Dampfessel; 22 Dampfmaschine; 23 Speisewasserpumpe; 24 Vorwärmer; 25 Wassergefäße.

tritt die Schlempe von hier durch die Zuleitung Z in die erste Pfanne des Verbrennungssofens (V<sub>1</sub>) über. Der Ofen arbeitet, mit Ausnahme der ersten Inbetriebsetzung, ohne jeden Kohlenverbrauch, da die bei der Verbrennung der organischen Substanz der Schlempe erzeugte Wärmemenge zur Eindickung der Schlempe ausreicht. Die Entleerung der fertigen Schlempekohle erfolgt bei E. Der Rost R dient für die erste Inbetriebsetzung. Auf beiden Seiten des Verbrennungssofens sind die mit Arbeitstüren versehenen Schüröffnungen S angeordnet, damit die brennende Schlempe leicht mittels Eisenkrücken durchgerührt werden kann.

Zusammensetzung einer Melasseschlempekohle: Wasser 11,27 %,  $\text{CaCl}_2$  10,19 %,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  15,98 %,  $\text{K}_2\text{S}$  0,23 %,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  0,81 %,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  47,7 %,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,86 %, Kohle, Eisen etc. 11,47 %.

Die Rohasche wird auf Kugelmühlen zerkleinert, dann ausgelaugt und auf Kaliumsalze verarbeitet. Man erhält aus 100 kg Melasse: 6 kg Pottasche, 2 kg Kaliumsulfat, 1 kg Kaliumchlorid, 1 kg Soda. Häufig kommt es vor, daß die Schlempekohle nur eine geringe Ausbeute an kohlenurem Kalium liefert. Zuweilen soll die Schuld hieran ein zu großer Schwefelgehalt der Kohle tragen.

## Kohlensäuregewinnung.

Bei der Vergärung des Zuckers durch die Hefe entsteht neben Alkohol Kohlensäure. 100 kg Zucker zerfallen in 51,34 kg Alkohol und 48,66 kg Kohlensäure. Der Alkohol bleibt zum größten Teil in der Maische, während die Kohlensäure entweicht. Solange das Maischraumsteuergesetz bestand, konnte in Deutschland die Kohlensäure nicht gewonnen werden, da es verboten war, geschlossene Gärbottiche zu benutzen. Zurzeit werden die geschlossenen Gärbottiche immer mehr eingeführt,

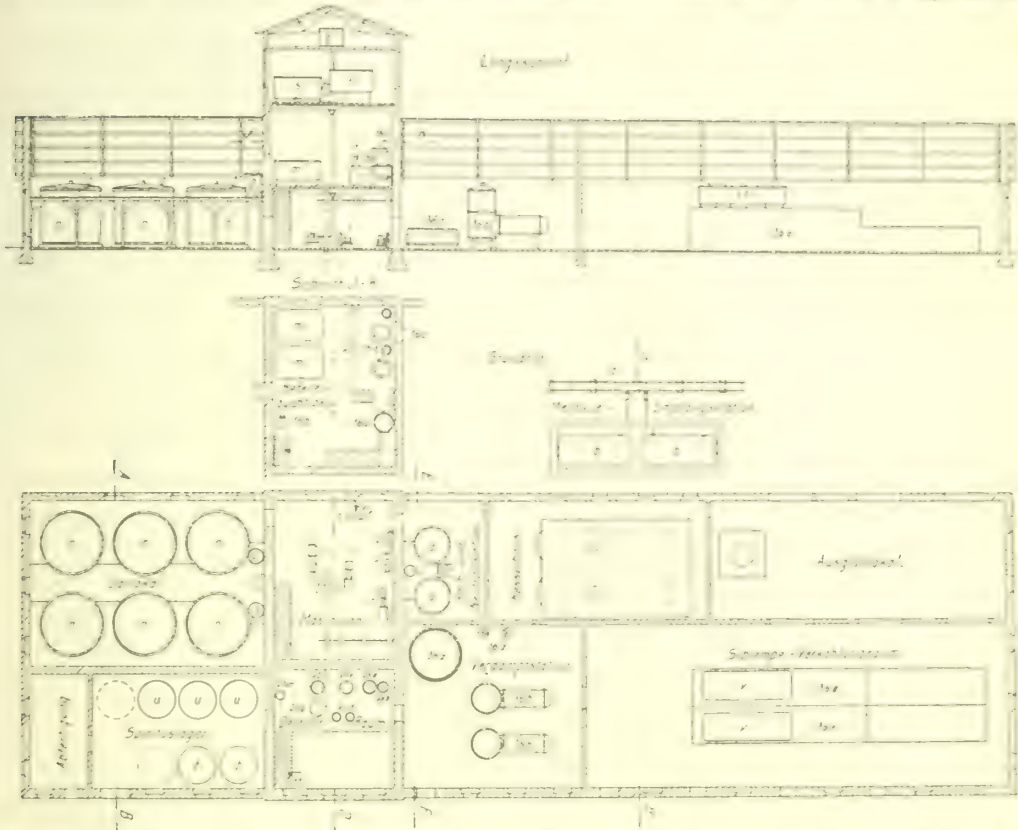


Abb. 291. Melassebrennerei, zur Erzeugung von 67 hl Spiritus in 24 Stunden, der MASCHINENBAU-A-G GOLZERN-GRIMMA.

*a* Melasseentleerrinne; *b* Melasseempfangsreservoir; *c* Melassepumpe mit Dampftrieb; *d* Kumm- und Neutralisationsbottiche; *e* Schwefelsäurebottich; *f* Reservoir für verdünnte Melasse; *g* Duplex Dampf-  
pumpe; *h* Spiralkühler; *i* Mischeprouvetten; *k* Mischgefäße dazu; *l* Schieberluftkompressor; *m* Vor-  
gärbottiche; *n* Gärbottiche; *o* Abdeckung dazu; *p* Kohlensäurewaschgefäß; *q* Kaltwasserreservoir;  
*r* Kaltwasserpumpen; *s* Kaltwasserreservoir; *t* Rohspiritusreservoir; *u* Feinspiritusreservoir; *v* Dick-  
schlempereservoir; *w* Komplette Hefereinzuchanlage, bestehend aus: 16 *a* Melassestillierkolle,  
16 *b* Luftfiltrier- und Sterilisiergefäß; 16 *c* Kleine Hefereinzuchanlage; 16 *d* Große Hefereinzucht-  
anlage u. s. w.; 25 Destillier-Rektifizierapparat System Guillaume, bestehend aus: 25 *a* kupferne  
Mischdestillierkolonne; 25 *b* kupferner Schlempabflußregulator; 25 *c* eigene Vorlaufkolonne;  
25 *d* kupferner Akkumulator; 25 *e* kupferne Entgeistungskolonne; 25 *f* kupferne Rektifizierkolonne;  
25 *m* kupferner Spirituskühler u. s. w.; 36 komplette Schlempeverdampf- und Verkohlungsanlage,  
bestehend aus: 36 *a* Schlemmesammelbottich; 36 *b* Schnellverdampfer (Double Effe); 36 *d* Schlempe-  
pumpe mit Dampftrieb; 36 *e* Schlempeverbrennungsöfen mit Schlempeverdampfkammern.

da durch ihre Verwendung die Verdunstungsverluste, die 3–4% des erzeugten Alkohols betragen, nahezu vollkommen verhütet werden können. Die Kohlensäure, die immerhin einen nicht unbeträchtlichen Wert repräsentiert, läßt man ungehindert in die Luft entweichen. Im letzten Betriebsjahre wurden in Deutschland 345,6 Millionen l reiner Alkohol erzeugt, was einer Kohlensäureproduktion von ca. 200 Millionen kg entspricht. In Deutschland wird bis jetzt in keiner einzigen Brennerei die Kohlensäure

gewonnen, dagegen geschieht dies vielfach im Auslande. So gewinnt die BRENNEREI von LOUIS MEUS in Whyneghem bei Antwerpen nicht nur die Kohlensäure in ihrer Dickmaischbrennerei, sondern auch in der Hefefabrik nach dem Wiener Verfahren. Die hierzu angewendete Methode ist Geheimnis der Firma. Ein Verfahren der Kohlensäuregewinnung beruht darauf, daß die durch Waschen gereinigte Kohlensäure an Kaliumcarbonat zu Kaliumbicarbonat gebunden wird, welches beim Erhitzen wieder rückwärts zerfällt.

### IX. Pläne von Brennereien.

Obwohl die verschiedenen Arten von Brennereien alle das nämliche Hauptprodukt erzeugen, so sind die Einrichtungen und die bauliche Anordnung entsprechend

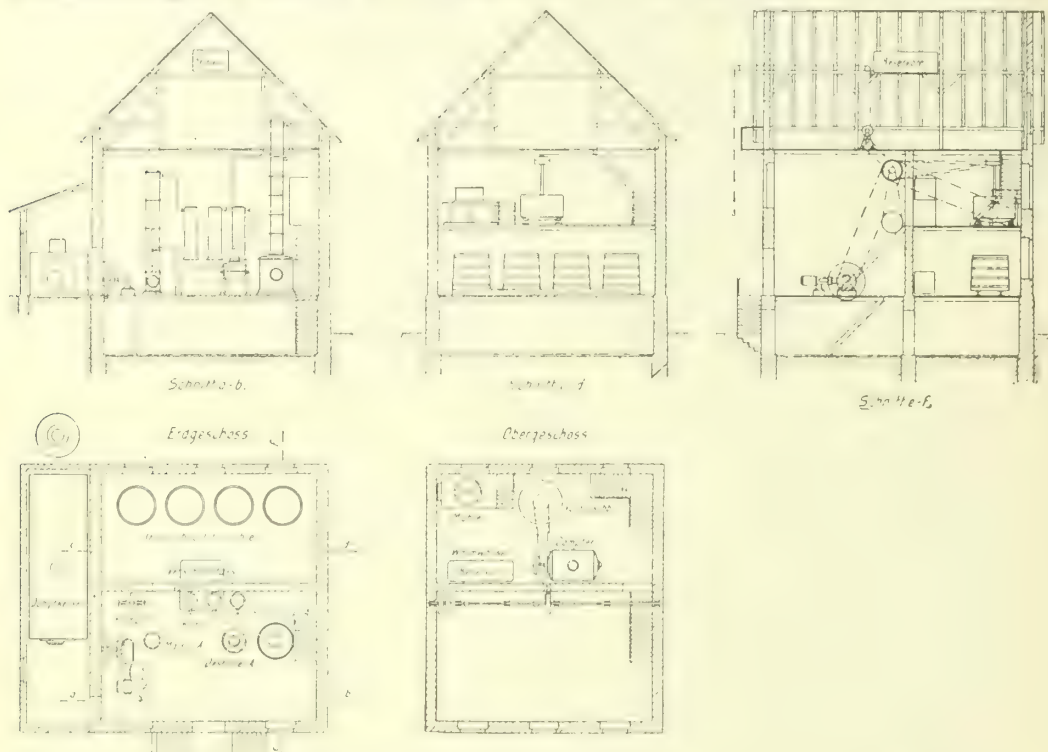


Abb. 292. Plan einer Kornbrennerei von GEBR. BECKER IN BECKUM i. W.

den verschiedenartigen Rohmaterialien in mancher Richtung voneinander abweichend. Abb. 290, 291 und 292 zeigen die Liegepläne einer Kartoffelbrennerei, Getreidebrennerei und Melassebrennerei.

### X. Brennereibetriebskontrolle.

Die Betriebskontrolle in der Brennerei zerfällt in die chemische und die bakteriologische. Dieselbe hier ausführlich zu besprechen, geht über den Rahmen dieses Werkes hinaus. Es werden daher an dieser Stelle nur die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden beschrieben, während für die übrigen auf die verschiedenen Spezialwerke verwiesen wird.

Untersuchung der Rohmaterialien. Die Untersuchung der Kartoffeln auf Stärkegehalt ist bereits bei der Besprechung der Rohmaterialien ausführlich behandelt. Für die übrigen Untersuchungen sei auf MAERCKERS Handbuch der Spiritusfabrikation verwiesen. Für die Prüfung der verschiedenen Getreidearten ist vor allem die Feststellung des Wassergehalts von Bedeutung, welcher durch Trocknen im Toluoltrockenschrank bei 105° oder mit dem HOFFMANNschen Wasserbestimmungsapparat ermittelt werden kann.

Die Wasserbestimmung mittels des HOFFMANNschen Apparates wird in der Weise ausgeführt, daß man das unzerkleinerte Getreide in einer Fälligkeit von höherem Alkoholgehalt als Wasser kocht. Man verwendet hierzu Schüttelreiß, dem etwas Alkohol zugesetzt wird. Das verdampfende Wasser wird in einer als Vorlage dienenden Flüssigkeit aufgefangen und direkt gemessen.

Von Bedeutung ist besonders bei Gerste die Feststellung des Sperrigkeitsgrades und des Hektolitergewichts, worüber ebenfalls Näheres im MAERCKER-DELBÜCK zu finden ist.

Sehr wichtig ist die Ermittlung der Keimfähigkeit der Gerste, da nur aus einer gut keimenden Gerste ein diastasereiches Malz erzielt werden kann. Näheres siehe Rohstoffe.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der verschiedenen Getreidearten wird zweckmäßig nach Kjeldahl (s. MAERCKER) ausgeführt.

Über die Bestimmung der Aschenbestandteile s. KÖNIG „Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblich wichtiger Stoffe“.

Untersuchung der Melasse. Zur Feststellung des Extraktgehaltes der Melassen benutzt man die Bauméspindel. Der Zuckergehalt wird mittels Polarisation ermittelt. Im Handel rechnet man nach alten Baumégraden. Über die weiteren Untersuchungen s. FRÜHLING u. SCHULZE: „Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien“.

Untersuchung der Maischen. Die Untersuchung der Maischen aus stärkehaltigen Rohstoffen erstreckt sich hauptsächlich auf die Feststellung der Verzuckerung, des Extraktes und Säuregehaltes und auf ev. noch vorhandene überschüssige Diastase. Für genauere Betriebskontrolle kommt auch noch die Maltose und der Dextringehalt der Maische, ferner Stickstoff und Aschegehalt in Frage. Zur Feststellung der Verzuckerung wird die unfiltrierte Maische benutzt. Man nimmt ein oder mehrere Tropfen der Maische heraus, gibt sie auf eine Porzellanschale oder Platte, verdünnt mit etwas Wasser und gibt ein oder mehrere Tropfen einer wässrigen Jodjodkaliumlösung hinzu. Je nachdem die Verzuckerung der Maische minder oder weiter vorgeschritten ist, tritt Blau-(Stärke), Violett-(Amylodextrin), Rot-(Erythrodextrin) oder Gelbfärbung (Acinudextrin) ein. Eine gut verzuckerte Maische darf durch Jod nicht mehr gefärbt werden, sondern nimmt die Jodfärbung an. Meist sind jedoch in der mit Jod versetzten Maische kleine dunkle Pünktchen vorhanden, die von unverzuckerter Kartoffel- oder Malzstärke herrühren.

Der Extraktgehalt der Maische wird in praktischen Brennereibetrieben mit Saccharometern ermittelt. Das am meisten gebrauchte ist das nach BALLING, welches auf Rohrzuckerlösungen für eine Normaltemperatur von  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  eingestellt ist. Bei Melassemaischen benutzt man die Bauméspindel. Der Extraktgehalt für genauere Bestimmungen wird durch Feststellung des spec. Gew. mittels Pychnometern mit Benutzung der beigefügten Extraktabelle bestimmt.

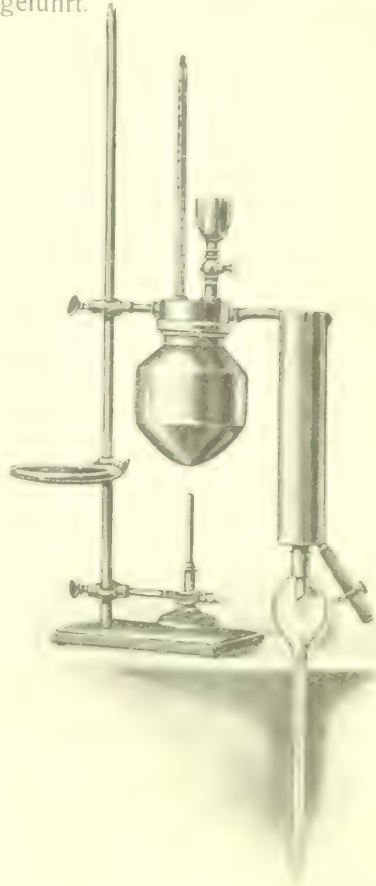


Abb. 293.

I. Abgekürzte Tafel zur Vergleichung der spez. Gew. von Zuckerlösungen mit ihrem Zuckergehalt bei  $14^{\circ} R = 17\frac{1}{2}^{\circ} C$  nach BALLING.

Zucker in 100 Gewichts- teilen	Spez. Gew.	Zucker in 100 Gewichts- teilen	Spez. Gew.	Zucker in 100 Gewichts- teilen	Spez. Gew.	Zucker in 100 Gewichts- teilen	Spez. Gew.
0	1,0000	20	1,0832	40	1,1704	61	1,2959
1	1,0040	21	1,0877	41	1,1846	62	1,3019
2	1,0080	22	1,0922	42	1,1898	63	1,3079
3	1,0120	23	1,0967	43	1,1951	64	1,3139
4	1,0160	24	1,1013	44	1,2004	65	1,3199
5	1,0200	25	1,1059	45	1,2057	66	1,3260
6	1,0240	26	1,1106	46	1,2111	67	1,3321
7	1,0281	27	1,1153	47	1,2156	68	1,3383
8	1,0322	28	1,1200	48	1,2219	69	1,3445
9	1,0363	29	1,1247	49	1,2274	70	1,3507
10	1,0404	30	1,1295	50	1,2329	71	1,3570
11	1,0446	31	1,1343	51	1,2385	72	1,3633
12	1,0488	32	1,1391	52	1,2441	73	1,3696
13	1,0530	33	1,1440	53	1,2497	74	1,3760
14	1,0572	34	1,1490	54	1,2553	75	1,3824
15	1,0614	35	1,1540	55	1,2610	75,35	1,3847=
16	1,0657	36	1,1590	56	1,2667	gesättigte Zucker- lösung bei $17,5^{\circ} C$ ( $14^{\circ} R$ )	
17	1,0700	37	1,1641	57	1,2725		
18	1,0744	38	1,1692	58	1,2783		
19	1,0788	39	1,1743	59	1,2841		
				60	1,2900		

II. Tafel zur Umwandlung der spez. Gew. in Saccharometergrade nach BALLING.

Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ} B.$	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ} B.$	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ} B.$	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ} B.$	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ} B.$
1,0000	0,000	1,0031	0,775	1,0062	1,550	1,0093	2,325	1,0124	3,100
1	0,025	32	800	63	575	94	350	125	125
2	050	33	825	64	600	95	375	126	150
3	075	34	850	65	625	96	400	127	175
4	100	35	875	66	650	97	425	128	200
5	125	36	900	67	675	98	450	129	225
6	150	37	925	68	700	99	475	1,0130	250
7	175	38	950	69	725	1,0100	500	131	275
8	200	39	975	1,0070	750	101	525	132	300
9	225	1,0040	1,000	71	775	102	550	133	325
1,0010	250	41	025	72	800	103	575	134	350
11	275	42	050	73	825	104	600	135	375
12	300	43	075	74	850	105	625	136	400
13	325	44	100	75	875	106	650	137	425
14	350	45	125	76	900	107	675	138	450
15	375	46	150	77	925	108	700	139	475
16	400	47	175	78	950	109	725	1,0140	500
17	425	48	200	79	975	1,0110	750	141	525
18	450	49	225	1,0080	2,000	111	775	142	550
19	475	1,0050	250	81	025	112	800	143	575
1,0020	500	51	275	82	050	113	825	144	600
21	525	52	300	83	075	114	850	145	625
22	550	53	325	84	100	115	875	146	650
23	575	54	350	85	125	116	900	147	675
24	600	55	375	86	150	117	925	148	700
25	625	56	400	87	175	118	950	149	725
26	650	57	425	88	200	119	975	1,0150	750
27	675	58	450	89	225	1,0120	3,000	151	775
28	700	59	475	1,0090	250	121	025	152	800
29	725	1,0060	500	91	275	122	050	153	825
1,0030	750	61	525	92	300	123	075	154	850

Tafel zur Umwandlung der spez. Gew. in Saccharometergrad nach Brix (Fortsetzung)

Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in °B.	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in °B.	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in °B.	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in °B.	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in °B.
1,0155	3,875	1,0217	5,425	1,0279	6,950	1,0341	8,463	1,0403	9,975
156	900	218	450	1,0280	975	342	488	404	10,000
157	925	219	475	281	7,000	343	512	405	023
158	950	1,0220	500	282	024	344	536	406	047
159	975	221	525	283	048	345	560	407	071
1,0160	4,000	222	550	284	073	346	584	408	095
161	025	223	575	285	097	347	609	409	119
162	050	224	600	286	122	348	633	1,0410	142
163	075	225	625	287	146	349	657	411	166
164	100	226	650	288	170	1,0350	681	412	190
165	125	227	675	289	195	351	706	413	214
166	150	228	700	1,0290	219	352	731	414	238
167	175	229	725	291	244	353	756	415	261
168	200	1,0230	750	292	268	354	780	416	285
169	225	231	775	293	292	355	804	417	309
1,0170	250	232	800	294	316	356	828	418	333
171	275	233	825	295	341	357	853	419	357
172	300	234	850	296	365	458	877	1,0420	381
173	325	235	875	297	389	359	901	421	404
174	350	236	900	298	413	1,0360	925	422	428
175	375	237	925	299	438	361	950	423	452
176	400	238	950	1,0300	463	362	975	424	476
177	425	239	975	301	488	363	9,000	425	500
178	450	1,0240	6,000	302	512	364	024	426	523
179	475	241	024	303	536	365	048	427	547
1,0180	500	242	048	304	560	366	073	428	571
181	525	243	073	305	584	367	097	429	595
182	550	244	097	306	609	368	122	1,0430	619
183	575	245	122	307	633	369	146	431	642
184	600	246	146	308	657	1,0370	170	432	666
185	625	247	170	309	681	371	195	433	690
186	650	248	195	1,0310	706	372	219	434	714
187	675	249	219	311	731	373	244	435	738
188	700	1,0250	244	312	756	374	268	436	761
189	725	251	268	313	780	375	292	437	785
1,0190	750	252	292	314	804	376	316	438	809
191	775	253	316	315	828	377	341	439	833
192	800	254	341	316	853	378	365	1,0440	857
193	825	255	365	317	877	379	389	441	881
194	850	256	389	318	901	1,0380	413	442	905
195	875	257	413	319	925	381	438	443	929
1,0200	900	258	438	1,0320	950	382	463	444	953
197	925	259	463	321	975	383	488	445	976
198	950	1,0260	488	322	8,000	384	512	446	1,000
199	975	261	512	323	024	385	536	447	023
200	5,000	262	536	324	048	386	560	448	047
201	025	263	560	325	073	387	584	449	071
202	050	264	584	326	097	388	609	450	095
203	075	265	609	327	122	389	633	451	119
204	100	266	633	328	146	390	657	452	142
205	125	267	657	329	170	391	681	453	166
206	150	268	681	1,0330	195	392	706	454	190
207	175	269	706	331	219	393	731	455	214
208	200	1,0270	731	332	244	394	756	456	238
209	225	271	756	333	268	395	780	457	261
1,0210	250	272	780	334	292	396	804	458	285
211	275	273	804	335	316	397	828	459	309
212	300	274	828	336	341	398	853	1,0460	333
213	325	275	853	337	365	399	877	461	357
214	350	276	877	338	389	1,0400	901	462	381
215	375	277	901	339	413	401	925	463	404
216	400	278	925	1,0340	438	402	950	464	428

Tafel zur Umwandlung der spez. Gew. in Saccharometergrade nach BALLING (Fortsetzung).

Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in ° B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in ° B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in ° B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in ° B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in ° B
1,0165	11,452	1,0527	12,928	1,0589	14,404	1,0651	15,860	1,0713	17,295
466	476	528	952	1,0590	428	652	883	714	318
467	500	529	976	591	452	653	907	715	340
468	523	1,0530	13,000	592	476	654	930	716	363
469	547	531	023	593	500	655	953	717	386
1,0470	571	532	047	594	523	656	976	718	409
471	595	533	071	595	547	657	16,000	719	431
472	619	534	095	596	571	658	023	1,0720	454
473	642	535	119	597	595	659	046	721	477
474	666	536	142	598	619	1,0660	070	722	500
475	690	337	166	599	642	661	093	723	522
476	714	538	190	1,0600	666	662	116	724	545
477	738	539	214	601	690	663	139	725	568
478	761	1,0540	238	602	714	664	162	726	590
479	785	541	261	603	738	665	186	727	613
1,0480	809	542	285	604	761	666	209	728	636
481	833	543	309	605	785	667	232	729	659
482	857	544	333	606	809	668	255	1,0730	681
483	881	545	357	607	833	669	278	731	704
484	904	546	381	608	857	1,0670	302	732	727
485	928	547	404	609	881	671	325	733	750
486	952	548	428	1,0610	904	672	348	734	772
487	976	549	452	611	928	673	371	735	795
488	12,000	1,0550	476	612	952	674	395	736	818
489	023	551	500	613	976	675	418	737	841
1,0490	047	552	523	614	15,000	676	441	738	863
491	071	553	547	615	023	677	464	739	886
492	095	554	571	616	046	678	488	1,0740	909
493	119	555	595	617	070	679	511	741	931
494	142	556	619	618	093	1,0680	534	742	954
495	166	557	642	619	116	681	557	743	977
496	190	558	666	1,0620	139	682	581	744	18,000
497	214	559	690	621	162	683	604	745	022
498	238	1,0560	714	622	186	684	627	746	045
499	261	561	738	623	209	685	650	747	067
1,0500	285	562	761	624	232	686	674	748	090
501	309	563	785	625	255	687	697	749	113
502	333	564	809	626	278	688	721	1,0750	136
503	357	565	833	627	302	689	744	751	158
504	381	566	857	628	325	1,0690	767	752	181
505	404	567	881	629	348	691	790	753	204
506	428	568	904	1,0630	371	692	814	754	227
507	452	569	928	631	395	693	837	755	250
508	476	1,0570	952	632	418	694	860	756	272
509	500	571	976	633	441	695	883	757	295
1,0510	523	572	14,000	634	464	696	907	758	318
511	547	573	023	635	488	697	930	759	340
512	571	574	047	636	511	698	953	1,0760	363
513	595	575	071	637	534	699	976	761	386
514	619	576	095	638	557	1,0700	17,000	762	409
515	642	577	119	639	581	701	022	763	431
516	666	578	142	1,0640	604	702	045	764	454
517	690	579	166	641	627	703	067	765	477
518	714	1,0580	190	642	650	704	090	766	500
519	738	581	214	643	674	705	113	767	522
1,0520	761	582	238	644	697	706	136	768	545
521	785	583	261	645	721	707	158	769	569
522	809	584	285	646	744	708	181	1,0770	590
523	833	585	309	647	767	709	204	771	613
524	857	586	333	648	790	1,0710	227	772	636
525	881	587	357	649	814	711	250	773	659
526	904	588	381	1,0650	837	712	272	774	681

Tafel zur Umwandlung der spez. Gew. in Saccharometergrade nach Baume (100-Steig)

Spez. Gew.	densim. mit stichende Skala in B.	Spez. Gew.	densim. mit stichende Skala in B.	Spez. Gew.	densim. mit stichende Skala in B.	Spez. Gew.	densim. mit stichende Skala in B.	Spez. Gew.	densim. mit stichende Skala in B.
1,0775	18,704	1,0833	20,022	1,0892	21,333	1,0951	22,644	1,1010	23,935
776	727	834	044	893	356	952	667	011	957
777	750	835	067	894	378	953	689	012	978
778	772	836	089	895	400	954	711	013	24,000
779	795	837	111	896	422	955	733	014	022
1,0780	818	838	133	897	444	956	756	015	043
781	841	839	156	898	467	957	778	016	065
782	863	1,0840	178	899	489	958	800	017	087
783	886	841	200	1,0900	511	959	822	018	109
784	909	842	222	901	533	1,0960	844	019	130
785	931	843	244	902	556	961	867	1,1020	152
786	954	844	267	903	578	962	889	021	174
787	977	845	289	904	600	963	911	022	196
788	19,000	846	311	905	622	964	933	023	217
789	022	847	333	906	644	965	956	024	239
1,0790	045	848	356	907	667	966	978	025	261
791	067	849	378	908	689	967	23,000	026	283
792	090	1,0850	400	909	711	968	022	027	304
793	113	851	422	1,0910	733	969	043	028	326
794	136	852	444	911	756	1,0970	065	029	348
795	158	853	467	912	778	971	087	1,1030	370
796	181	854	489	913	800	972	109	031	391
797	204	855	511	914	822	973	130	032	413
798	227	856	533	915	844	974	152	033	435
799	250	857	556	916	867	975	174	034	457
1,0800	272	858	578	917	889	976	196	035	478
		859	600	918	911	977	217	036	500
801	295	1,0860	622	919	933	978	239	037	522
802	318	861	644	1,0920	956	979	261	038	544
803	340	862	667	921	978	1,0980	283	039	565
804	363	863	689	922	22,000	981	304	1,1040	587
805	386	864	711	923	022	982	326	041	609
806	409	865	733	924	044	983	348	042	630
807	431	866	756	925	067	984	370	043	652
808	454	867	778	926	089	985	391	044	674
809	477	868	800	927	111	986	413	045	696
1,0810	500	869	822	928	133	987	435	046	717
811	522	1,0870	844	929	156	988	457	047	739
812	545	871	867	1,0930	178	989	478	048	761
813	569	872	889	931	200	1,0990	500	049	783
814	590	873	911	932	222	991	522	1,1050	804
815	613	874	933	933	244	992	543	051	826
816	636	875	956	934	267	993	565	052	848
817	659	876	978	935	289	994	587	053	870
818	681	877	21,000	936	311	995	609	054	891
819	704	878	022	937	333	996	630	055	913
1,0820	727	879	044	938	356	997	652	056	935
821	750	1,0880	067	939	378	998	674	057	957
822	772	881	089	1,0940	400	999	696	058	978
823	795	882	111	941	422	1,1000	717	059	1000
824	818	883	133	942	444	001	739	1,1060	021
925	841	884	156	943	467	002	761	061	043
826	863	885	178	944	489	003	783	062	065
827	886	886	200	945	511	004	804	063	087
828	909	887	222	946	533	005	826	064	109
829	931	888	244	947	556	006	848	065	130
1,0830	954	889	267	948	578	007	869	066	152
831	977	1,0890	289	949	600	008	891	067	174
832	20,000	891	311	1,0950	622	009	913	068	196

1. Die Zahlen in der ersten Spalte sind die spez. Gew. des Äthylalkohols bei 15°C. Die Zahlen in der zweiten Spalte sind die spez. Gew. des Wassers bei 15°C. Die Zahlen in der dritten Spalte sind die spez. Gew. des Äthylalkohols bei 20°C. Die Zahlen in der vierten Spalte sind die spez. Gew. des Wassers bei 20°C. Die Zahlen in der fünften Spalte sind die spez. Gew. des Äthylalkohols bei 25°C. Die Zahlen in der sechsten Spalte sind die spez. Gew. des Wassers bei 25°C. Die Zahlen in der siebten Spalte sind die spez. Gew. des Äthylalkohols bei 30°C. Die Zahlen in der achten Spalte sind die spez. Gew. des Wassers bei 30°C. Die Zahlen in der neunten Spalte sind die spez. Gew. des Äthylalkohols bei 35°C. Die Zahlen in der zehnten Spalte sind die spez. Gew. des Wassers bei 35°C.

Tafel zur Umwandlung der spez. Gew. in Saccharometergrade nach BALLING (Fortsetzung).

Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ}$ B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ}$ B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ}$ B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ}$ B	Spez. Gew.	diesem entsprechende Saccharometer- anzeige in $^{\circ}$ B
1,1069	25,213	1,1115	26,191	1,1161	27,170	1,1207	28,149	1,1253	29,125
1,1070	234	116	213	162	191	208	170	254	146
071	255	117	234	163	213	209	191	255	167
072	277	118	255	164	234	1,1210	213	256	187
073	298	119	277	165	255	211	234	257	208
074	319	1,1120	298	166	277	212	255	258	229
075	340	121	319	167	298	213	277	259	250
076	362	122	340	168	319	214	298	1,1260	271
077	383	123	362	169	340	215	319	261	292
078	404	124	383	1,1170	362	216	340	262	312
079	426	125	404	171	383	217	362	263	333
1,1080	447	126	426	172	404	218	383	264	354
081	468	127	447	173	426	219	404	265	375
082	489	128	468	174	447	1,1220	426	266	396
083	511	129	489	175	468	221	447	267	417
084	532	1,1130	511	176	489	222	468	268	437
085	553	131	532	177	511	223	489	269	458
086	574	132	553	178	532	224	511	1,1270	479
087	596	133	574	179	553	225	532	271	500
088	617	134	596	1,1180	574	226	553	272	521
089	638	135	617	181	596	227	574	273	542
1,1090	660	136	638	182	617	228	596	274	562
091	681	137	660	183	638	229	617	275	583
092	702	138	681	184	660	1,1230	638	276	604
093	723	139	702	185	681	231	660	277	625
094	745	1,1140	723	186	702	232	681	278	646
095	766	141	745	187	723	233	702	279	667
096	787	142	766	188	745	234	723	1,1280	687
097	809	143	787	189	766	235	745	281	708
098	830	144	809	1,1190	787	236	766	282	729
099	851	145	830	191	809	237	787	283	750
1,1100	872	146	851	192	830	238	809	284	771
101	894	147	872	193	851	239	830	285	792
102	915	148	894	194	872	1,1240	351	286	812
103	936	149	915	195	894	241	872	287	833
104	957	1,1150	936	196	915	242	894	288	854
105	979	151	957	197	936	243	915	289	875
106	26,000	152	979	198	957	244	936	1,1290	896
107	021	153	27,000	199	979	245	957	291	917
108	043	154	021	1,1200	28,000	246	979	292	937
109	064	155	043	201	021	247	29,000	293	958
1,1110	085	156	064	202	043	248	021	294	979
111	106	157	085	203	064	249	042	295	30,000
112	128	158	106	204	085	1,1250	062		
113	149	159	128	205	106	251	083		
114	170	1,1160	149	206	128	252	104		

Zuvor muß die Maische filtriert werden, wozu man gewöhnlich nachstehenden Apparat verwendet (Abb. 294).

In diesen setzt man einen Filtrierbeutel oder Siebzylinder ein. Zur Untersuchung wird das Filtrat so lange zurückgegossen bis es klar abläuft. Die Untersuchung mittels des Saccharometers muß stets bei einer Temp. von  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  stattfinden. Häufig sind die Saccharometer mit einem Thermometer versehen und enthalten an der Thermometerskala eine Korrekturskala. Nach MAERCKER-DELBRÜCK beträgt die bei Maischen für jeden Grad C notwendige Korrektur  $0,06^{\circ}$  Balling.

Das Saccharometer nach BALLING dient auch zur Feststellung des scheinbaren Vergärungsgrades. Es kann damit in der vergorenen Maische nur der scheinbare Vergärungsgrad festgestellt werden, weil durch den während der Gärung sich bildenden Alkohol das spez. Gew. der Maische wesentlich herabgedrückt wird, so daß das Saccharometer in der Maische einen niedrigeren Extraktgehalt anzeigt.

als tatsächlich vorhanden ist. Will man den wirklichen Vergärungsgrad ermitteln, so muß man erst den Alkohol abdestillieren, den Rückstand mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen auffüllen und dann mit dem Saccharometer den Extraktgehalt feststellen. Man kann ihn auch durch Eindampfen der Maische und Trocknen des Rückstandes im Toluoltrockenschrank ermitteln. Die wirkliche Vergärung einer Maische kann man auch berechnen nach der Formel  $S = \frac{s_1}{s_2}$ , wobei  $s_1$  gleich dem spez. Gew. der vergorenen Maische,  $s_2$  gleich dem spez. Gew. einer Mischung von Alkohol und Wasser mit dem prozentualen Alkoholgehalt der Maische ist.  $S$  ist dann gleich dem spez. Gew. der alkoholfreien Maische.

Der Grad der scheinbaren Vergärung, welcher erzielt werden kann, hängt in hohem Maße von der Zusammensetzung der Rohmaterialien ab. Kartoffelmaischen vergären äußerst selten unter 0,3 Balling, Maismaischen häufig unter 0, Melassemaischen meist nur bis 5-7-8° Balling.



Abb. 294.

**Säurebestimmung.** Von außerordentlicher Bedeutung für den praktischen Brennereibetrieb ist die Säurebestimmung, da sie Aufklärung darüber geben kann, ob eine Infektion der Maische durch säurebildende Bakterien eingetreten ist und welchen Grad sie erreicht hat. Eine Säurezunahme während der Gärung von 0,2° wird als normal betrachtet. Eine höhere ist meist durch Hefeschwämme hervorgerufen und hat eine schlechte Vergärung der Maische zur Folge. Die Säurebestimmung wird mittels Normalnatronlauge ausgeführt. Als Indikator dient neutrales Lackmuspapier. Man verwendet zur Säurebestimmung 20 ccm Maischfiltrat und bezeichnet die zu ihrer Neutralisation notwendigen ccm Normalnatronlauge als Säuregrade. Die Säuremenge in der Maische ist sehr großen Schwankungen unterworfen, je nach den Rohmaterialien. Sie beträgt in unvergorenen Kartoffelmaischen 0,3–0,8° Getreidemaischen (agieren meist neutral) oder schwach alkalisch. Diese müssen daher mit einem Säurezusatz versehen werden. Die für die Hefe schädlichen Bakterien, von denen besonders die wilden Milchsäurebakterien, Buttersäurebakterien und Essigsäurebakterien zu erwähnen sind, bilden flüchtige Säure oder neben Milchsäure flüchtige Säuren. Zur Feststellung des Gehaltes an flüchtigen Säuren dampft man 100 ccm des Maisch-

nitrates auf 20 *ccm* ein, füllt mit destilliertem Wasser wieder auf 100 *ccm* auf und bestimmt dann in 20 *ccm* die Säure. Die Differenz gegen den ohne Eindampfen ermittelten Säuregrad entspricht dem Gehalt an flüchtigen Säuren.

**Diastasereaktion.** Zur Feststellung, ob die Maische überschüssige Diastase enthält, dient die Guajacharzreaktion. Man verwendet hierzu alkoholische Guajacharzlösung und Wasserstoffsuperoxyd. Bei Gegenwart von Diastase tritt Blaufärbung der Maische auf. Diese Reaktion ist jedoch keine spezielle auf Diastase, sondern eine allgemeine Enzymreaktion. Sie bietet daher bei positivem Ausfall keine Gewähr für die Gegenwart von Diastase, dagegen zeigt der negative Ausfall sicher an, daß in der Maische keine Diastase mehr vorhanden ist. Zur genauen Feststellung der Diastase dienen die Methoden nach KJELDAHL, LINTNER, EFFRONT und REISCHAUER (s. MAERCKER-DELBRÜCK).

**Endvergärung.** Die Untersuchung auf Endvergärung hat den Zweck, festzustellen, ob die Maische noch vergärbare Stoffe enthält. Aus diesem Grunde versetzt man die Maische nach der Entgeistung und eventuellen Abstumpfung der Säure mit Hefe und überläßt sie der Gärung. Will man feststellen, ob die Maische noch Dextrin oder Stärke enthält, so verwendet man nicht Maischfiltrat, sondern unfiltrierte entgeistete Maische, gibt hierzu eine bestimmte Menge eines Diastaseauszuges und stellt je eine bestimmte Menge der Maische, des Gemisches und des Diastaseauszuges mit Hefe zur Gärung an. Von dem nach der Gärung aus dem Gemisch

durch Destillation gewonnenen Alkohol zieht man den auf die zugesetzte Diastaselösung entfallenden Teil ab, ebenso den bei der direkten Vergärung ohne Zusatz gewonnenen Alkohol. Der Rest stammt dann von dem in der Maische noch vorhandenen Dextrin oder Stärke.

Über die bakteriologische Betriebskontrolle siehe HENNEBERG und LINDNER.

**Alkoholbestimmung.** Die Alkoholbestimmung der Maische wird im Maischfiltrat mit Hilfe eines kleinen Destillationsapparates ausgeführt.

Man verwendet hierzu 100 *ccm* Maischfiltrat in Mischung mit 100 *ccm* Wasser und destilliert hiervon 100 *ccm* ab. Im Destillat wird mittels Volum-Alkoholometers der Alkoholgehalt festgestellt.

Man kann auch das spez. Gew. des Destillates bei 15° ermitteln und an der Hand der Tabelle von WINDISCH (S. 773) den Alkoholgehalt in Gewichts- oder Volumprozenten bestimmen.

Zur Untersuchung der Schlempe auf Alkohol destilliert man von 500 *ccm* 100 *ccm* ab. Der hierin festgestellte Alkoholgehalt wird dann durch 5 geteilt.

**Alkoholometrie.** Die Feststellung des Alkoholgehaltes wässriger Lösungen bezeichnet man mit dem Namen Alkoholometrie. Man ermittelt das spez. Gew. und kann dann an der Hand von Tabellen den einem jeden spez. Gew. entsprechenden Alkoholgehalt in *Vol.-%* oder *Gew.-%* entnehmen.

Die ältesten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen spez. Gew. und Alkoholgehalt wässriger Lösungen wurden von BLADEN und GILPIN 1794

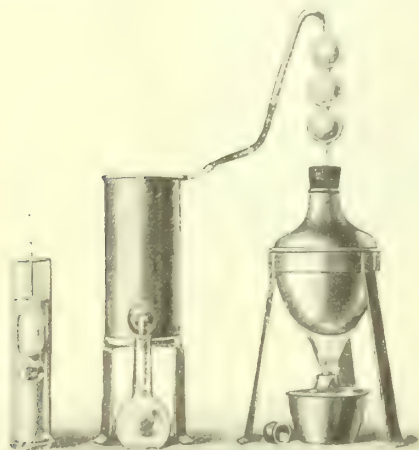


Abb. 295.

## III. K. WINDISCHS Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehalts bei 15° C

Spez. Gew.	Gew.-% Alkohol	Maßprozent Alkohol	Spez. Gew.	Gew.-% Alkohol	Maßprozent Alkohol	Spez. Gew.	Gew.-% Alkohol	Maßprozent Alkohol
1,0000	0,00	0,00	0,9937	3,49	4,36	0,9874	7,49	9,32
0,9999	0,05	0,07	5	3,55	4,43	3	7,56	9,40
8	0,11	0,13	5	3,60	4,51	2	7,63	9,47
7	0,16	0,20	4	3,66	4,58	1	7,70	9,57
6	0,21	0,27	3	3,72	4,65	0	7,77	9,66
5	0,26	0,33	2	3,78	4,73	0,9869	7,84	9,74
4	0,32	0,40	1	3,84	4,80	8	7,91	9,83
3	0,37	0,47	0	3,90	4,88	7	7,98	9,91
2	0,42	0,53	0,9929	3,96	4,95	6	8,05	10,00
1	0,48	0,60	8	4,02	5,03	5	8,12	10,09
0	0,53	0,67	7	4,08	5,10	4	8,19	10,17
0,9989	0,58	0,73	6	4,14	5,18	3	8,26	10,26
8	0,64	0,80	5	4,20	5,25	2	8,33	10,35
7	0,69	0,87	4	4,26	5,33	1	8,41	10,43
6	0,74	0,93	3	4,32	5,40	0	8,48	10,52
5	0,80	1,00	2	4,39	5,48	0,9859	8,55	10,61
4	0,85	1,07	1	4,45	5,55	8	8,62	10,70
3	0,90	1,14	0	4,51	5,63	7	8,69	10,79
2	0,96	1,20	0,9919	4,57	5,70	6	8,76	10,88
1	1,01	1,27	8	4,63	5,78	5	8,84	10,96
0	1,06	1,34	7	4,69	5,86	4	8,91	11,05
0,9979	1,12	1,41	6	4,75	5,93	3	8,98	11,14
8	1,17	1,48	5	4,81	6,01	2	9,06	11,23
7	1,23	1,54	4	4,88	6,09	1	9,13	11,32
6	1,28	1,61	3	4,94	6,16	0	9,20	11,41
5	1,34	1,68	2	5,00	6,24	0,9849	9,28	11,50
4	1,39	1,75	1	5,06	6,32	8	9,35	11,59
3	1,45	1,82	0	5,13	6,40	7	9,42	11,68
2	1,50	1,88	0,9909	5,19	6,47	6	9,50	11,77
1	1,56	1,95	8	5,25	6,55	5	9,57	11,86
0	1,61	2,02	7	5,32	6,63	4	9,65	11,95
0,9969	1,67	2,09	6	5,38	6,71	3	9,72	12,05
8	1,72	2,16	5	5,44	6,79	2	9,80	12,14
7	1,78	2,23	4	5,51	6,86	1	9,87	12,23
6	1,83	2,30	3	5,57	6,94	0	9,94	12,32
5	1,89	2,37	2	5,63	7,02	0,9839	10,02	12,41
4	1,94	2,44	1	5,70	7,10	8	10,10	12,50
3	2,00	2,51	0,9900	5,76	7,18	7	10,17	12,59
2	2,05	2,58	0,9899	5,83	7,26	6	10,25	12,69
1	2,11	2,65	8	5,89	7,34	5	10,32	12,78
0	2,17	2,72	7	5,96	7,42	4	10,40	12,88
0,9959	2,22	2,79	6	6,02	7,50	3	10,48	12,97
8	2,28	2,86	5	6,09	7,58	2	10,55	13,06
7	2,34	2,93	4	6,15	7,66	1	10,63	13,16
6	2,39	3,00	3	6,22	7,74	0	10,71	13,25
5	2,45	3,07	2	6,28	7,82	0,9829	10,79	13,34
4	2,50	3,14	1	6,35	7,90	8	10,86	13,44
3	2,56	3,21	0	6,41	7,99	7	10,94	13,53
2	2,62	3,28	0,9889	6,48	8,07	6	11,01	13,63
1	2,68	3,35	8	6,55	8,15	5	11,09	13,72
0	2,73	3,42	7	6,61	8,23	4	11,17	13,82
0,9949	2,79	3,49	6	6,68	8,31	3	11,25	13,91
8	2,84	3,56	5	6,75	8,40	2	11,33	14,01
7	2,90	3,64	4	6,81	8,48	1	11,41	14,10
6	2,96	3,71	3	6,88	8,56	0	11,48	14,20
5	3,02	3,78	2	6,95	8,64	0,9819	11,56	14,29
4	3,08	3,85	1	7,02	8,73	8	11,64	14,39
3	3,14	3,93	0	7,08	8,81	7	11,72	14,48
2	3,19	4,00	0,9879	7,15	8,89	6	11,80	14,58
1	3,25	4,07	8	7,22	8,98	5	11,88	14,68
0	3,31	4,14	7	7,29	9,06	4	11,96	14,77
0,9939	3,37	4,22	6	7,36	9,15	3	12,04	14,87
8	3,43	4,29	5	7,43	9,23	2	12,12	14,97

K. WINDISCHS Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes bei 15° C. (Fortsetzung).

Spez. Gew.	Gew. - % Alkohol	Maßprozent Alkohol	Spez. Gew.	Gew. - % Alkohol	Maßprozent Alkohol	Spez. Gew.	Gew. - % Alkohol	Maßprozent Alkohol
0,9811	12,20	15,07	0,9747	17,49	21,46	0,9683	22,64	27,60
0	12,28	15,16	6	17,57	21,56	2	22,72	27,69
0,9809	12,36	15,26	5	17,65	21,66	1	22,79	27,78
8	12,44	15,36	4	17,73	21,76	0	22,87	27,87
7	12,52	15,46	3	17,82	21,86	0,9679	22,95	27,96
6	12,60	15,55	2	17,90	21,96	8	23,02	28,05
5	12,68	15,65	1	17,98	22,06	7	23,10	28,14
4	12,76	15,75	0	18,07	22,16	6	23,17	28,23
3	12,84	15,85	0,9739	18,15	22,26	5	23,25	28,32
2	12,92	15,95	8	18,23	22,35	4	23,32	28,41
1	13,00	16,04	7	18,32	22,45	3	23,40	28,50
0	13,08	16,14	6	18,40	22,55	2	23,47	28,59
0,9799	13,16	16,24	5	18,48	22,65	1	23,55	28,67
8	13,25	16,34	4	18,56	22,75	0	23,63	28,76
7	13,33	16,44	3	18,65	22,85	0,9669	23,70	28,85
6	13,41	16,54	2	18,73	22,95	8	23,77	28,94
5	13,49	16,64	1	18,81	23,05	7	23,85	29,03
4	13,57	16,74	0	18,89	23,14	6	23,92	29,11
3	13,66	16,84	0,9729	18,98	23,24	5	24,00	29,20
2	13,74	16,94	8	19,06	23,34	4	24,07	29,29
1	13,82	17,04	7	19,14	23,44	3	24,15	29,38
0	13,90	17,14	6	19,22	23,54	2	24,22	29,46
0,9789	13,98	17,24	5	19,30	23,63	1	24,29	29,55
8	14,07	17,34	4	19,39	23,73	0	24,37	29,64
7	14,15	17,44	3	19,47	23,83	0,9659	24,44	29,72
6	14,23	17,54	2	19,55	23,93	8	24,51	29,81
5	14,32	17,64	1	19,63	24,02	7	24,59	29,89
4	14,40	17,74	0	19,71	24,12	6	24,66	29,98
3	14,48	17,84	0,9719	19,79	24,22	5	24,73	30,06
2	14,56	17,94	8	19,87	24,32	4	24,80	30,15
1	14,65	18,04	7	19,95	24,41	3	24,88	30,23
0	14,73	18,14	6	20,04	24,51	2	24,95	30,32
0,9779	14,81	18,24	5	20,12	24,60	1	25,02	30,40
8	14,90	18,34	4	20,20	24,70	0	25,09	30,49
7	14,98	18,44	3	20,28	24,80	0,9649	25,17	30,57
6	15,06	18,54	2	20,36	24,89	8	25,24	30,66
5	15,15	18,64	1	20,44	24,99	7	25,31	30,74
4	15,23	18,74	0	20,52	25,08	6	25,38	30,82
3	15,31	18,84	0,9709	20,60	25,18	5	25,45	30,91
2	15,40	18,94	8	20,68	25,27	4	25,52	30,99
1	15,48	19,04	7	20,76	25,37	3	25,59	31,07
0	15,56	19,14	6	20,84	25,47	2	25,66	31,16
0,9769	15,65	19,24	5	20,92	25,56	1	25,74	31,24
8	15,73	19,34	4	21,00	25,66	0	25,81	31,32
7	15,81	19,44	3	21,08	25,75	0,9639	25,88	31,41
6	15,90	19,55	2	21,16	25,84	8	25,95	31,49
5	15,98	19,65	1	21,24	25,94	7	26,02	31,57
4	16,06	19,75	0	21,32	26,03	6	26,09	31,65
3	16,15	19,85	0,9699	21,40	26,13	5	26,16	31,73
2	16,23	19,95	8	21,47	26,22	4	26,23	31,81
1	16,32	20,05	7	21,55	26,31	3	26,30	31,89
0	16,40	20,15	6	21,63	26,41	2	26,37	31,98
0,9759	16,48	20,25	5	21,71	26,50	1	26,44	32,06
8	16,57	20,35	4	21,79	26,59	0	26,51	32,14
7	16,65	20,45	3	21,87	26,69	0,9629	26,57	32,22
6	16,73	20,55	2	21,94	26,78	8	26,64	32,30
5	16,82	20,65	1	22,02	26,87	7	26,71	32,38
4	16,90	20,75	0	22,10	26,96	6	26,78	32,45
3	16,98	20,86	0,9689	22,18	27,05	5	26,85	32,54
2	17,07	20,96	8	22,25	27,14	4	26,92	32,62
1	17,15	21,06	7	22,33	27,24	3	26,99	32,70
0	17,23	21,16	6	22,41	27,33	2	27,05	32,78
0,9749	17,32	21,26	5	22,49	27,42	1	27,12	32,86
8	17,40	21,36	4	22,56	27,51	0	27,19	32,93

ausgeführt und von TRALLES 1811 für die preußische Regierung nachgeprüft. Für Frankreich stellte 1824 GAY LUSSAC eine Tabelle auf, die sich im wesentlichen mit der TRALLESSchen deckt. Dieselbe wurde auch von BAUMHAUER und MORSE einer Prüfung unterzogen, ebenso 1865 von MENDELEJEFF, jedoch ohne daß eine bedeutende Abweichung konstatiert werden konnte. A. F. W. BAY unterzog die Zahlen für Deutschland einer Revision. Seit 1888 wurden die Volumalkoholometer in Deutschland durch Gewichtalkoholometer ersetzt und von der Normalkommission Tabellen hierfür herausgegeben.

Die Feststellung des Alkoholgehalts wird meist mittels Aräometers vorgenommen, die an Stelle des spez. Gew. als Skala eine Einteilung besitzen, welche den Alkoholgehalt der Flüssigkeit entweder in *Gew.-%* oder *Vol.-%* anzeigt. Diese Alkoholometer sind mit einem Thermometer versehen, so daß mit dem Alkoholgehalte gleichzeitig die Temperatur ermittelt wird. Das Alkoholometer zeigt den richtigen Alkoholgehalt nur bei der für dasselbe gültigen Normaltemperatur an. Bei anderen Temperaturen kann man mit ihm nur die scheinbare Stärke feststellen. An der Hand von Tabellen vermag man dann die scheinbare Stärke in die wahre Stärke umzurechnen.

Man kann die Umwandlung der scheinbaren in die wahre Stärke auch mit Hilfe eines von der Glasbläserei des Vereins der Spiritusfabrikanten konstruierten Rechenschiebers durchführen.

Seit 1888 wird in Deutschland zu amtlichen Messungen das Gewichtalkoholometer benutzt. Die Normaltemperatur für dieses ist 15°. Die Tabelle ist berechnet unter Zugrundelegung des *spez. Gew.* von 0,79425 für reinen Alkohol und 1,0 für Wasser von 15°. Im Handel wird meist noch nach *Vol.-%* gerechnet und zur Feststellung des Alkoholgehaltes das Volumalkoholometer benutzt, dessen Normaltemperatur bei 15,55° liegt bei Zugrundelegung eines *spez. Gew.* des Alkohols von 0,7946 und des Wassers von 1,0 bei eben jener Temperatur. Das Volumalkoholometer nach TRALLES wird auch in der Schweiz und in Italien benutzt. In Österreich und Schweden findet es ebenfalls Anwendung, jedoch mit 15° als Normaltemperatur. In Belgien, Frankreich, Norwegen und Portugal benutzt man das Alkoholometer nach GAY LUSSAC (15°), in Holland Volumalkoholometer nach BAUMHAUER (15°), in Spanien das Alkoholometer nach CARTIER (12,5°), in Dänemark benutzt man das von A. v. SPENDRUP (11,25°), in Rumänien und Serbien die von BAUMÉ und WAGNER. England verwendet das Alkoholometer nach SYKES. Dies hat 9 Anhängengewichte (51° F). Die wahre Stärke wird an der Hand von Tabellen festgestellt. Dieses Alkoholometer zeigt an, in welchem Verhältnis der Alkoholgehalt zum sog. Probe-spiritus (57,5° T. bei 15,55°) steht. In Rußland wird ein ähnliches Alkoholometer mit 9 Anhängengewichten verwendet.

In den Vereinigten Staaten von Amerika benutzt man das sog. Gendarhydro-meter, das eine Teilung von 0–200 besitzt (60° F = 15,55°), 0 ist das spez. Gew. des Wassers, 100 das des 50%igen und 200 das des 100%igen Alkohols.

Bei Benutzung der verschiedenen Alkoholometer muß vor allem dafür gesorgt werden, daß die Spindel rein und trocken ist, langsam in die Flüssigkeit eingesenkt wird und in dieser frei schwimmt. Soll nur die scheinbare Stärke festgestellt werden, so muß man sie vor dem Ablesen eine Zeitlang in der Flüssigkeit belassen, bis die Temperatur des Thermometers konstant bleibt. Die Umrechnung kann dann an der Hand der folgenden Tabellen erfolgen. Für Volumalkoholometer ist meist mit einem Thermometer nach REAUMUR, das Gewichtalkoholometer mit einem solchen nach CELSIUS vereinigt.

## Tabellen für Äthylalkoholometer.

I. Zur Ermittlung der wahren Alkoholstärke nach den Angaben des Gewichtsalkoholometers für die Normaltemperatur 15° C.

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke																			
	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Wahre Stärke																			
5	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,5	6,5	7,5	8,5	10,0	11,0	12,0	13,5	14,5	16,0	17,0	18,5	19,5	20,5	22,0
6	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,5	6,5	7,5	8,5	10,0	11,0	12,0	13,5	14,5	15,5	17,0	18,0	19,0	20,5	21,5
7	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	11,0	12,0	13,0	14,5	15,5	16,5	18,0	19,0	20,0	21,0
8	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	12,0	13,0	14,0	15,5	16,5	17,5	18,5	20,0	21,0
9	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,5	18,5	19,5	20,5
10	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,0	16,0	17,0	18,0	19,5
11	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0
12	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	19,0	20,0
13	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	18,5	19,5
14	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,5	18,5	19,5
15	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0
16	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	17,5	18,5
17	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5	10,0	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	18,5
18	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5	10,0	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,0	18,0
19	0,5	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0
20	0,5	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,0	9,5	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	16,5	17,5
21	0,5	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,0	9,5	10,0	11,0	12,0	13,0	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5
22	0,5	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	12,5	13,5	14,5	15,5	16,0	17,0
23	0,0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,5	12,5	13,5	14,0	15,0	16,0	17,0
24	0,0	0,5	1,0	2,5	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,5	11,5	12,0	13,0	14,0	15,0	15,5	16,5
25	0,0	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,5	8,5	9,5	10,5	11,0	12,0	13,0	13,5	14,5	15,5	16,5

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke																			
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
	Wahre Stärke																			
5	23,0	24,0	25,0	26,0	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5
6	22,5	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	39,0	40,0	41,0	42,0
7	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	39,0	40,0	41,0	42,0
8	22,0	23,0	24,0	25,0	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5
9	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	39,0	40,0	41,0
10	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	32,0	33,0	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5
11	21,0	22,0	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5
12	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	39,0	40,0
13	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5
14	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5
15	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	39,0
16	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5
17	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5
18	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0
19	19,0	20,0	21,0	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5
20	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0
21	18,5	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0
22	18,0	19,0	20,0	21,0	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5
23	17,5	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0
24	17,5	18,5	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0
25	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke																			
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
	Wahre Stärke																			
5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5
6	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	62,0
7	43,0	44,0	45,0	46,0	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5
8	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5
9	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0
10	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5
11	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5
12	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0
13	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5
14	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5
15	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0
16	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5
17	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5
18	39,0	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0
19	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5
20	38,0	39,0	40,0	41,0	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5
21	38,0	39,0	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0
22	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5
23	37,0	38,0	39,0	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5	56,0
24	37,0	38,0	39,0	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0
25	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,5	43,5	44,5	45,5	46,5	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke																
	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76
5	63,5	64,5	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4
6	63,9	64,9	65,8	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8
7	64,3	65,3	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2	80,2
8	64,7	65,7	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6	80,6
9	65,1	66,1	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,0	81,0
10	65,5	66,5	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4
11	65,9	66,9	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8
12	66,3	67,3	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2
13	66,7	67,7	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6
14	67,1	68,1	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,0	81,0	82,0	83,0
15	67,5	68,5	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4
16	67,9	68,9	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8	83,8
17	68,3	69,3	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,2
18	68,7	69,7	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6
19	69,1	70,1	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0
20	69,5	70,5	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4
21	69,9	70,9	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8	83,8	84,8	85,8
22	70,3	71,3	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,2	85,2	86,2
23	70,7	71,7	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6
24	71,1	72,1	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0
25	71,5	72,5	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke																
	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
5	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4
6	83,8	84,8	85,8	86,8	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8
7	84,2	85,2	86,2	87,2	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	100,2
8	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	100,6
9	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0	99,0	100,0	101,0
10	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4	100,4	101,4
11	85,8	86,8	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8	100,8	101,8
12	86,2	87,2	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	100,2	101,2	102,2
13	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	100,6	101,6	102,6
14	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0	99,0	100,0	101,0	102,0	103,0
15	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4	100,4	101,4	102,4	103,4
16	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8	100,8	101,8	102,8	103,8
17	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	100,2	101,2	102,2	103,2	104,2
18	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	100,6	101,6	102,6	103,6	104,6
19	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0	99,0	100,0	101,0	102,0	103,0	104,0	105,0
20	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4	100,4	101,4	102,4	103,4	104,4	105,4
21	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8	100,8	101,8	102,8	103,8	104,8	105,8
22	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	100,2	101,2	102,2	103,2	104,2	105,2	106,2
23	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	100,6	101,6	102,6	103,6	104,6	105,6	106,6
24	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0	99,0	100,0	101,0	102,0	103,0	104,0	105,0	106,0	107,0
25	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4	100,4	101,4	102,4	103,4	104,4	105,4	106,4	107,4

Anmerkung: Vorstehende Tafel, dem Bienenstock entnommen, ist ein Auszug aus der vollständigen Normal-Eichungs-Kommission herausgegebenen Tafel, welche von der Steuerbehörde den amtlichen Spiritusabnahmen zugrunde gelegt wird, die von den wahren Stärken um 1 Grad mehr beträgt. Diese Tafel ist in der Tabelle 1 und 2 Tafel 1 und 2 Tafel 2, welche aus dem wahren Spiritusabnahmen der wahren Stärken entnommen sind. Die Tafeln stimmen indessen untereinander nicht immer überein.

## II. Tabellen für Volumalkoholometer nach TRALLES bei 15,55° C = 12,49° R

Wärme- grad nach R	Scheinbare Stärke																
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
5	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
6	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
7	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
8	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
9	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
10	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
11	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
12	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
13	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
14	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
15	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
16	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
17	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
18	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
19	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
20	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
21	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
22	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
23	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
24	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4
25	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,4	16,4

Wärme- grad nach R	Scheinbare Stärke:																		
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
	Wahre Stärke:																		
5	22,9	24,0	25,2	26,3	27,4	28,5	29,6	30,7	31,7	32,8	33,8	34,8	35,8	36,8	37,8	38,8	39,8	40,8	41,8
6	22,5	23,6	24,7	25,9	26,9	28,0	29,1	30,2	31,2	32,2	33,3	34,3	35,3	36,3	37,3	38,3	39,3	40,3	41,3
7	22,1	23,2	24,3	25,4	26,5	27,6	28,6	29,7	30,7	31,7	32,8	33,8	34,8	35,8	36,8	37,8	38,8	39,8	40,8
8	21,7	22,8	23,9	25,0	26,0	27,1	28,1	29,2	30,2	31,2	32,3	33,3	34,3	35,3	36,3	37,3	38,3	39,3	40,3
9	21,3	22,4	23,5	24,5	25,6	26,6	27,7	28,7	29,7	30,7	31,8	32,8	33,8	34,8	35,8	36,8	37,8	38,8	39,8
10	20,9	22,0	23,0	24,1	25,1	26,1	27,2	28,2	29,2	30,2	31,3	32,3	33,3	34,3	35,3	36,3	37,3	38,3	39,3
11	20,6	21,6	22,6	23,6	24,6	25,7	26,7	27,7	28,7	29,7	30,8	31,8	32,8	33,8	34,8	35,8	36,8	37,8	38,8
12	20,2	21,2	22,2	23,2	24,2	25,2	26,2	27,2	28,2	29,2	30,3	31,2	32,2	33,3	34,3	35,3	36,2	37,2	38,2
13	19,8	20,8	21,8	22,8	23,8	24,8	25,7	26,7	27,7	28,7	29,8	30,7	31,7	32,7	33,7	34,7	35,7	36,7	37,7
14	19,4	20,4	21,4	22,4	23,4	24,3	25,3	26,3	27,3	28,2	29,3	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2	35,2	36,2	37,2
15	19,0	20,0	20,9	21,9	22,9	23,8	24,8	25,8	26,8	27,8	28,8	29,7	30,7	31,7	32,7	33,7	34,7	35,7	36,7
16	18,7	19,6	20,5	21,5	22,4	23,4	24,3	25,3	26,3	27,3	28,3	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2	35,2	36,2
17	18,3	19,2	20,1	21,1	22,0	22,9	23,9	24,8	25,8	26,8	27,8	28,7	29,7	30,7	31,7	32,7	33,7	34,7	35,7
18	17,9	18,8	19,7	20,7	21,6	22,5	23,4	24,4	25,3	26,3	27,3	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2	35,2
19	17,5	18,4	19,3	20,2	21,1	22,1	23,0	23,9	24,9	25,8	26,8	27,8	28,7	29,7	30,7	31,7	32,7	33,7	34,7
20	17,2	18,0	18,9	19,8	20,7	21,6	22,5	23,4	24,4	25,3	26,3	27,3	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2
21	16,8	17,6	18,5	19,4	20,3	21,2	22,1	23,0	23,9	24,9	25,8	26,8	27,8	28,7	29,7	30,7	31,7	32,7	33,7
22	16,4	17,3	18,1	19,0	19,9	20,8	21,6	22,6	23,5	24,4	25,4	26,3	27,3	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2
23	16,0	16,9	17,7	18,6	19,4	20,3	21,2	22,1	23,0	23,9	24,9	25,8	26,8	27,8	28,7	29,7	30,7	31,7	32,7
24	15,6	16,5	17,3	18,2	19,0	19,9	20,8	21,7	22,6	23,5	24,4	25,3	26,3	27,3	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2
25	15,3	16,1	16,9	17,8	18,6	19,5	20,3	21,2	21,1	23,0	23,9	24,9	25,8	26,8	27,8	28,7	29,7	30,7	31,7

Wärme- grad nach R	Scheinbare Stärke:																		
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
	Wahre Stärke:																		
5	43,7	44,7	45,7	46,7	47,6	48,6	49,6	50,5	51,5	52,5	53,5	54,4	55,4	56,4	57,4	58,3	59,3	60,3	61,2
6	43,2	44,2	45,2	46,2	47,1	48,1	49,1	50,1	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	55,9	56,9	57,9	58,9	59,8	60,8
7	42,7	43,7	44,7	45,7	46,7	47,6	48,6	49,6	50,6	51,6	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,4	58,4	59,4	60,4
8	42,3	43,2	44,2	45,2	46,2	47,2	48,1	49,1	50,1	51,1	52,1	53,1	54,1	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0
9	41,8	42,7	43,7	44,7	45,7	46,7	47,7	48,7	49,6	50,6	51,6	52,6	53,6	54,6	55,6	56,6	57,5	58,5	59,5
10	41,3	42,2	43,2	44,2	45,2	46,2	47,2	48,2	49,2	50,2	51,2	52,2	53,2	54,2	55,2	56,2	57,1	58,1	59,1
11	40,7	41,7	42,7	43,7	44,7	45,7	46,7	47,7	48,7	49,7	50,7	51,7	52,7	53,7	54,7	55,7	56,7	57,6	58,6
12	40,2	41,2	42,2	43,2	44,2	45,2	46,2	47,2	48,2	49,2	50,2	51,2	52,2	53,2	54,2	55,2	56,2	57,2	58,2
13	39,7	40,7	41,8	42,8	43,7	44,7	45,7	46,7	47,7	48,7	49,7	50,7	51,8	52,8	53,8	54,8	55,8	56,8	57,8
14	39,2	40,2	41,3	42,3	43,3	44,3	45,3	46,3	47,3	48,3	49,3	50,3	51,3	52,3	53,3	54,3	55,3	56,3	57,3
15	38,7	39,7	40,8	41,8	42,8	43,8	44,8	45,8	46,8	47,8	48,8	49,8	50,8	51,8	52,8	53,8	54,8	55,8	56,8
16	38,2	39,2	40,3	41,3	42,3	43,3	44,3	45,3	46,3	47,3	48,3	49,3	50,3	51,4	52,4	53,4	54,4	55,4	56,4
17	37,7	38,7	39,8	40,8	41,8	42,8	43,8	44,8	45,8	46,8	47,8	48,8	49,8	50,8	51,8	52,8	53,8	54,8	55,8
18	37,2	38,2	39,3	40,3	41,3	42,3	43,3	44,3	45,3	46,4	47,4	48,4	49,4	50,4	51,5	52,5	53,5	54,5	55,5
19	36,7	37,7	38,8	39,8	40,8	41,8	42,8	43,8	44,8	45,8	46,9	47,9	48,9	49,9	50,9	51,9	52,9	53,9	54,9
20	36,2	37,2	38,3	39,3	40,3	41,3	42,3	43,4	44,4	45,4	46,4	47,5	48,5	49,5	50,5	51,5	52,6	53,6	54,6
21	35,7	36,8	37,8	38,8	39,8	40,8	41,9	42,9	43,9	44,9	46,0	47,0	48,0	49,0	50,1	51,1	52,1	53,1	54,1
22	35,2	36,3	37,3	38,3	39,3	40,4	41,4	42,4	43,4	44,5	45,5	46,5	47,5	48,6	49,6	50,6	51,7	52,7	53,7
23	34,7	35,8	36,8	37,8	38,8	39,8	40,9	41,9	43,0	44,0	45,0	46,0	47,1	48,1	49,1	50,2	51,2	52,2	53,2
24	34,2	35,3	36,3	37,3	38,3	39,4	40,4	41,4	42,5	43,5	44,5	45,6	46,6	47,6	48,7	49,7	50,7	51,8	52,8
25	33,7	34,8	35,8	36,8	37,8	38,9	39,9	40,9	42,0	43,0	44,1	45,1	46,1	47,2	48,2	49,2	50,3	51,3	52,4

Wärme- grad nach R	Scheinbare Stärke																			
	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
	Wahre Stärke																			
5	63,2	64,2	65,2	66,1	67,1	68,1	69,0	70,0	71,0	72,0	72,9	73,9	74,9	75,8	76,8	77,8	78,8	79,7	80,7	81,7
6	62,8	63,8	64,7	65,7	66,7	67,7	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,5	74,5	75,5	76,4	77,4	78,4	79,4	80,4	81,3
7	62,4	63,4	64,3	65,3	66,3	67,3	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,1	74,1	75,1	76,1	77,1	78,0	79,0	80,0	81,0
8	61,9	62,9	63,9	64,9	65,9	66,9	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,7	74,7	75,7	76,7	77,7	78,6	79,6	80,6
9	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,3	74,3	75,3	76,3	77,3	78,3	79,3	80,3
10	61,1	62,1	63,1	64,1	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,0
11	60,6	61,6	62,6	63,6	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6
12	60,2	61,2	62,2	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2
13	59,8	60,8	61,8	62,8	63,8	64,8	65,8	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8
14	59,3	60,3	61,3	62,4	63,4	64,4	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4
15	58,9	59,9	60,9	61,9	62,9	63,9	64,9	65,9	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0
16	58,4	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,5	67,5	68,5	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6
17	58,0	59,0	60,0	61,1	62,1	63,1	64,1	65,1	66,1	67,1	68,1	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2
18	57,6	58,6	59,6	60,6	61,6	62,6	63,6	64,7	65,7	66,7	67,7	68,7	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,9	75,9	76,9
19	57,1	58,1	59,2	60,2	61,2	62,2	63,2	64,3	65,3	66,3	67,3	68,3	69,3	70,4	71,4	72,4	73,4	74,5	75,5	76,5
20	56,7	57,7	58,7	59,7	60,8	61,8	62,8	63,8	64,9	65,9	66,9	67,9	68,9	70,0	71,0	72,0	73,1	74,1	75,1	76,1
21	56,2	57,3	58,3	59,3	60,3	61,4	62,4	63,4	64,4	65,5	66,5	67,5	68,5	69,6	70,6	71,6	72,7	73,7	74,7	75,7
22	55,8	56,8	57,8	58,9	59,9	60,9	62,0	63,0	64,0	65,0	66,1	67,1	68,1	69,1	70,2	71,2	72,3	73,3	74,3	75,3
23	55,3	56,3	57,4	58,4	59,5	60,5	61,5	62,5	63,6	64,6	65,7	66,7	67,7	68,8	69,8	70,8	71,9	72,9	73,9	75,0
24	54,9	55,9	57,0	58,0	59,0	60,9	61,1	62,1	63,2	64,2	65,2	66,3	67,3	68,3	69,4	70,4	71,4	72,5	73,5	74,6
25	54,4	55,5	56,5	57,5	58,5	59,6	60,6	61,7	62,7	63,8	64,8	65,8	66,9	67,9	69,0	70,0	71,0	72,1	73,1	74,2

# Äthylalkohol.

799

Warme- grad nach R	Scheinbare Stärke.														
	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94
5	82,7	83,6	84,6	85,6	86,5	87,5	88,5	89,4		91,3	92,3				
7	82,3	83,3	84,3	85,2	86,2	87,2	88,1	89,1	90,1	91,0	92,0				
9	82,0	82,9	83,9	84,9	85,9	86,8	87,8	88,8	89,8	90,8	91,7				
10	81,6	82,6	83,6	84,6	85,5	86,5	87,5	88,5	89,4		91,4	92,3			
11	81,2	82,2	83,2	84,2	85,2	86,2	87,2				91,1				
12	80,9	81,9	82,9	83,9	84,9	85,8			88,3	89,3		92,7			
13	80,5	81,5	82,5	83,5	84,5	85,5									
14	80,2	81,2	82,2	83,2	84,2	85,2									
15	79,8	80,8	81,8	82,8	83,8	84,8			87,8	88,8					
16	79,4	80,4	81,4	82,4			86,5				89,5				
17	79,0	80,1	81,1	82,1	83,1	84,1	85,1	86,1	87,1	88,2					
18	78,7	79,7	80,7	81,7	82,7	83,7	84,8	85,8	86,8	87,3					
19	78,3	79,3	80,3	81,3	82,4		84,4	85,4	86,4						
20	77,9	78,9	80,0	81,0	82,0	83,0	84,1				89,2				
21	77,5	78,6	79,6	80,6	81,6	82,7	83,7				87,8				
22	77,1	78,2	79,2	80,2	81,3	82,3	83,3	84,4							
23	76,8	77,8	78,8	79,8	80,9	81,9	82,9	84,0	85,0		87,1				
24	76,4	77,4	78,4	79,5	80,5	81,5	82,6		84,7		86,8	88,9			
25	76,0	77,0	78,1	79,1	80,1	81,2	82,2	83,3			86,4				
26	75,6	76,6	77,7		79,7	80,8	81,8	82,9		85,0	86,1				
27	75,2	76,3	77,3	78,3	79,4	80,4	81,5	82,5		84,6	85,7				

## III. Tabellen für Volumalkoholometer nach GAY-LUSSAC. Normaltemperatur 15° C.

Warme- grad nach C	Scheinbare Stärke:														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
10	1,4	2,4	3,4	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5					
11	1,3	2,3	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4		11,5	12,5		16,8	17,9
12	1,2	2,2	3,3	4,3	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3		11,2	12,2	13,2		
13	1,1	2,1	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,1					
14	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0					
15	0,9	1,9	2,9	3,9	4,9	5,9	6,9	7,9	8,9	9,9	10,9	11,9	12,9		
16	0,8	1,8	2,8	3,8	4,8	5,8	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8	
17	0,7	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,7	10,7	11,7	12,7	13,7	14,7
18	0,6	1,6	2,6	3,6	4,6	5,6	6,6	7,6	8,6	9,6	10,6	11,6	12,6	13,6	14,6
19	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5
20	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4
21	0,3	1,3	2,3	3,3	4,3	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,3	14,3
22	0,2	1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2	7,2	8,2	9,2	10,2	11,2	12,2	13,2	14,2
23	0,1	1,1	2,1	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,1	11,1	12,1	13,1	14,1
24	-	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
25	-	0,8	1,8	2,8	3,8	4,8	5,8	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8

Warme- grad nach C	Scheinbare Stärke:														
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
10	22,4	23,5	24,6	25,7	26,8	27,9	29,0	30,0	31,0	32,0					
11	22,1	23,2	24,3	25,4	26,5	27,6	28,6	29,6	30,6	31,6					
12	21,8	22,9	24,0	25,1	26,1	27,2	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2				
13	21,5	22,6	23,6	24,7	25,7	26,8	27,8	28,8	29,8	30,8	31,8	32,8			
14	21,2	22,3	23,3	24,3	25,4	26,4	27,4	28,4	29,4	30,4	31,4	32,4	33,4	34,4	
15	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0
16	20,8	21,7	22,7	23,7	24,7	25,7	26,6	27,6	28,6	29,6	30,6	31,6	32,6	33,6	34,6
17	20,6	21,4	22,4	23,4	24,4	25,4	26,3	27,3	28,3	29,3	30,3	31,3	32,3	33,3	34,3
18	20,4	21,1	22,0	23,0	24,0	25,0	25,9	26,9	27,8	28,8	29,8	30,8	31,8	32,8	33,8
19	20,2	20,8	21,7	22,7	23,6	24,6	25,5	26,5	27,4	28,4	29,4	30,4	31,4	32,4	33,4
20	20,0	20,5	21,4	22,4	23,3	24,3	25,2	26,2	27,1	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0
21	19,1	20,1	21,1	22,1	23,0	23,9	24,8	25,7	26,7	27,6	28,6	29,6	30,6	31,6	32,6
22	18,8	19,8	20,7	21,7	22,6			25,4							
23	18,5	19,5	20,4	21,4	22,3			24,1	25,0						
24	18,3	19,3	20,1	21,1				23,7	24,6	25,5					
25	18,0	18,9	19,8	20,7	21,6			24,3	25,2	26,1	27,0				

Warme- grad nach C	Scheinbare Stärke:														
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
10	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0
11	42,6	43,6	44,6	45,6	46,6	47,6	48,6	49,6	50,6	51,6	52,6	53,6	54,6	55,6	56,6
12	42,2	43,2	44,2	45,2	46,2	47,2	48,2	49,2	50,2	51,2	52,2	53,2	54,2	55,2	56,2
13	41,8	42,8	43,8	44,8	45,8	46,8	47,8	48,8	49,8	50,8	51,8	52,8	53,8	54,8	55,8
14	41,4	42,4	43,4	44,4	45,4	46,4	47,4	48,4	49,4	50,4	51,4	52,4	53,4	54,4	55,4
15	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0
16	40,6	41,6	42,6	43,6	44,6	45,6	46,6	47,6	48,6	49,6	50,6	51,6	52,6	53,6	54,6
17	40,2	41,2	42,2	43,2	44,2	45,2	46,2	47,2	48,2	49,2	50,2	51,2	52,2	53,2	54,2
18	39,8	40,8	41,8	42,8	43,8	44,8	45,8	46,8	47,8	48,8	49,8	50,8	51,8	52,8	53,8
19	39,4	40,4	41,4	42,4	43,4	44,4	45,4	46,4	47,4	48,4	49,4	50,4	51,4	52,4	53,4
20	39,0	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0
21	38,6	39,6	40,6	41,6	42,6	43,6	44,6	45,6	46,6	47,6	48,6	49,6	50,6	51,6	52,6
22	38,2	39,2	40,2	41,2	42,2	43,2	44,2	45,2	46,2	47,2	48,2	49,2	50,2	51,2	52,2
23	37,8	38,8	39,8	40,8	41,8	42,8	43,8	44,8	45,8	46,8	47,8	48,8	49,8	50,8	51,8
24	37,4	38,4	39,4	40,4	41,4	42,4	43,4	44,4	45,4	46,4	47,4	48,4	49,4	50,4	51,4
25	37,0	38,0	39,0	40,0	41,0	42,0	43,0	44,0	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	50,0	51,0

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke:																	
	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
	Wahre Stärke:																	
10	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,5	74,5	75,5	76,5	77,5	78,5	79,5
11	62,4	63,4	64,4	65,4	66,4	67,3	68,3	69,3	70,3	71,3	72,3	73,2	74,2	75,2	76,2	77,2	78,2	79,2
12	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	72,9	73,9	74,9	75,9	76,9	77,9	78,9
13	61,7	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	67,7	68,7	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6
14	61,3	62,3	63,3	64,3	65,3	66,3	67,3	68,3	69,3	70,3	71,3	72,3	73,3	74,3	75,3	76,3	77,3	78,3
15	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0
16	60,6	61,7	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	67,7	68,7	69,7	70,7	71,7	72,7	73,7	74,7	75,7	76,7	77,7
17	60,3	61,3	62,3	63,3	64,3	65,3	66,3	67,3	68,3	69,3	70,3	71,3	72,3	73,3	74,3	75,4	76,4	77,4
18	59,9	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,1	76,1	77,1
19	59,6	60,6	61,6	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	67,7	68,7	69,7	70,7	71,7	72,7	73,7	74,7	75,8	76,8
20	59,2	60,3	61,3	62,3	63,3	64,3	65,3	66,3	67,3	68,3	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,5	76,5
21	58,9	59,9	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,1	69,1	70,1	71,1	72,1	73,1	74,1	75,2	76,2
22	58,5	59,5	60,6	61,6	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,9
23	58,1	59,2	60,2	61,3	62,3	63,3	64,3	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,5	71,5	72,5	73,5	74,5	75,6
24	57,8	58,9	59,9	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,1	68,1	69,1	70,1	71,2	72,2	73,2	74,2	75,3
25	57,5	58,5	59,5	60,6	61,6	62,6	63,7	64,7	65,7	66,7	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,9	74,9

Wärme- grad nach C	Scheinbare Stärke:																	
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
	Wahre Stärke:																	
10	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,3	89,3	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,1	96,0	97,0	98,0	99,0
11	82,2	83,1	84,1	85,1	86,1	87,1	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	92,9	93,9	94,9	95,8	96,8	97,8	98,7
12	81,9	82,9	83,9	84,8	85,8	86,8	87,8	88,7	89,7	90,7	91,7	92,7	93,7	94,7	95,6	96,6	97,6	98,5
13	81,6	82,6	83,6	84,6	85,5	86,5	87,5	88,5	89,5	90,5	91,5	92,5	93,5	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4
14	81,3	82,3	83,3	84,3	85,3	86,3	87,3	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2
15	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0
16	80,7	81,7	82,7	83,7	84,7	85,7	86,7	87,7	88,7	89,7	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8
17	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,5	90,5	91,5	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6
18	80,1	81,1	82,1	83,1	84,1	85,2	86,2	87,2	88,2	89,2	90,2	91,3	92,3	93,3	94,3	95,4	96,4	97,4
19	79,8	80,8	81,9	82,9	83,9	84,9	85,9	86,9	87,9	88,9	90,0	91,1	92,1	93,1	94,1	95,2	96,2	97,2
20	79,5	80,5	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,7	88,7	89,7	90,8	91,8	92,9	93,9	95,0	96,0	97,1
21	79,2	80,2	81,3	82,3	83,3	84,3	85,3	86,4	87,4	88,4	89,5	90,5	91,6	92,6	93,7	94,7	95,8	96,9
22	78,9	79,9	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,1	87,1	88,2	89,2	90,2	91,3	92,4	93,4	94,5	95,6	96,7
23	78,6	79,6	80,7	81,7	82,7	83,8	84,8	85,8	86,8	87,9	89,0	90,0	91,1	92,1	93,2	94,3	95,4	96,5
24	78,3	79,3	80,4	81,4	82,4	83,5	84,5	85,5	86,5	87,6	88,7	89,7	90,8	91,9	93,0	94,1	95,2	96,3
25	78,0	79,0	80,1	81,1	82,1	83,2	84,2	85,2	86,3	87,4	88,4	89,5	90,6	91,6	92,7	93,8	94,9	96,0

## IV. Tabelle zur

a)  
Umwandlung wahrer Maßprocente in Gewichtsprocente.b)  
Umwandlung wahrer Gewichtsprocente in Maßprocente.

Maß- pro-zente	Gewichts- pro-zente	Maß- pro-zente	Gewichts- pro-zente	Maß- pro-zente	Gewichts- pro-zente	Gewichts- pro-zente	Maß- pro-zente	Gewichts- pro-zente	Maß- pro-zente	Gewichts- pro-zente	Maß- pro-zente	Gewichts- pro-zente
1	0,8	34	28,1	67	59,3	1	1,2	34	40,7	67	74,2	
2	1,6	35	29,0	68	60,3	2	2,5	35	41,8	68	75,1	
3	2,4	36	29,9	69	61,4	3	3,7	36	42,9	69	76,0	
4	3,2	37	30,7	70	62,4	4	5,0	37	44,1	70	76,9	
5	4,0	38	31,6	71	63,5	5	6,2	38	45,2	71	77,8	
6	4,8	39	32,5	72	64,6	6	7,5	39	46,3	72	78,7	
7	5,6	40	33,4	73	65,7	7	8,7	40	47,3	73	79,6	
8	6,4	41	34,3	74	66,8	8	9,9	41	48,4	74	80,4	
9	7,3	42	35,2	75	67,9	9	11,2	42	49,5	75	81,3	
10	8,1	43	36,1	76	69,0	10	12,4	43	50,6	76	82,1	
11	8,9	44	37,0	77	70,1	11	13,6	44	51,6	77	83,0	
12	9,7	45	37,9	78	71,2	12	14,8	45	52,7	78	83,8	
13	10,5	46	38,8	79	72,4	13	16,1	46	53,7	79	84,7	
14	11,3	47	39,7	80	73,5	14	17,3	47	54,8	80	85,5	
15	12,1	48	40,6	81	74,7	15	18,5	48	55,8	81	86,3	
16	13,0	49	41,5	82	75,9	16	19,7	49	56,8	82	87,1	
17	13,8	50	42,5	83	77,0	17	20,9	50	57,8	83	87,9	
18	14,6	51	43,4	84	78,2	18	22,1	51	58,9	84	88,7	
19	15,4	52	44,4	85	79,4	19	23,3	52	59,9	85	89,5	
20	16,3	53	45,3	86	80,7	20	24,5	53	60,9	86	90,3	
21	17,1	54	46,3	87	81,9	21	25,7	54	61,9	87	91,0	
22	17,9	55	47,2	88	83,1	22	26,8	55	62,8	88	91,8	
23	18,8	56	48,2	89	84,4	23	28,0	56	63,8	89	92,5	
24	19,6	57	49,2	90	85,7	24	29,2	57	64,8	90	93,3	
25	20,5	58	50,2	91	87,0	25	30,4	58	65,8	91	94,0	
26	21,3	59	51,2	92	88,3	26	31,5	59	66,7	92	94,7	
27	22,1	60	52,2	93	89,7	27	32,7	60	67,7	93	95,4	
28	23,0	61	53,2	94	91,0	28	33,9	61	68,7	94	96,1	
29	23,8	62	54,2	95	92,4	29	35,0	62	69,6	95	96,8	
30	24,7	63	55,2	96	93,9	30	36,2	63	70,5	96	97,5	
31	25,5	64	56,2	97	95,3	31	37,3	64	71,5	97	98,1	
32	26,4	65	57,2	98	96,8	32	38,5	65	72,4	98	98,8	
33	27,3	66	58,2	99	98,4	33	39,6	66	73,3	99	99,4	
				100	100,0					100	100,0	

V. Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehalts von Alkohol-Wassermischungen bei 15,55° C.

Nach WINDISCH.

Spez. Gewicht	Alkoholgehalt in Vol.-%	Alkoholgehalt in Gew.-%	Spez. Gewicht	Alkoholgehalt in Vol.-%	Alkoholgehalt in Gew.-%	Spez. Gewicht	Alkoholgehalt in Vol.-%	Alkoholgehalt in Gew.-%	Spez. Gewicht	Alkoholgehalt in Vol.-%	Alkoholgehalt in Gew.-%
0,999	0,00	0,00	0,993	3,00	4,17	0,987	6,00	8,34	0,981	9,00	12,51
0,998	0,53	0,67	0,986	3,53	43,17	0,986	6,53	68,12	0,986	9,53	82,23
0,998	1,06	1,34	0,946	36,75	43,77	0,946	6,75	43,77	0,946	9,75	82,23
0,997	1,59	2,02	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,996	2,17	2,72	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,995	2,73	3,42	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,994	3,31	4,14	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,993	3,90	4,88	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,992	4,51	5,63	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,991	5,13	6,40	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,990	5,76	7,18	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,989	6,41	7,99	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,988	7,08	8,81	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,987	7,77	9,66	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,986	8,48	10,52	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,985	9,19	11,41	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,984	9,91	12,32	0,944	37,28	44,15	0,944	6,78	44,15	0,944	9,78	82,23
0,983	10,71	13,25	0,931	41,39	51,89	0,931	7,19	51,89	0,931	10,19	82,23
0,982	11,52	14,20	0,931	41,39	51,89	0,931	7,19	51,89	0,931	10,19	82,23
0,981	12,34	15,16	0,929	41,39	51,89	0,929	7,19	51,89	0,929	10,19	82,23
0,980	13,08	16,14	0,928	41,39	51,89	0,928	7,19	51,89	0,928	10,19	82,23
0,979	13,83	17,14	0,928	41,39	51,89	0,928	7,19	51,89	0,928	10,19	82,23
0,978	14,73	18,14	0,928	41,39	51,89	0,928	7,19	51,89	0,928	10,19	82,23
0,977	15,56	19,14	0,928	41,39	51,89	0,928	7,19	51,89	0,928	10,19	82,23
0,976	16,41	20,15	0,924	47,55	55,32	0,924	7,55	55,32	0,924	10,55	82,23
0,975	17,23	21,16	0,923	47,55	55,32	0,923	7,55	55,32	0,923	10,55	82,23
0,974	18,07	22,16	0,922	47,55	55,32	0,922	7,55	55,32	0,922	10,55	82,23
0,973	18,89	23,14	0,921	47,55	55,32	0,921	7,55	55,32	0,921	10,55	82,23
0,972	19,71	24,12	0,920	47,55	55,32	0,920	7,55	55,32	0,920	10,55	82,23
0,971	20,52	25,08	0,919	47,55	55,32	0,919	7,55	55,32	0,919	10,55	82,23
0,970	21,32	26,03	0,918	47,55	55,32	0,918	7,55	55,32	0,918	10,55	82,23
0,969	22,10	27,00	0,917	47,55	55,32	0,917	7,55	55,32	0,917	10,55	82,23
0,968	22,87	27,87	0,916	47,55	55,32	0,916	7,55	55,32	0,916	10,55	82,23
0,967	23,63	28,76	0,915	47,55	55,32	0,915	7,55	55,32	0,915	10,55	82,23
0,966	24,37	29,64	0,914	47,55	55,32	0,914	7,55	55,32	0,914	10,55	82,23
0,965	25,09	30,49	0,913	47,55	55,32	0,913	7,55	55,32	0,913	10,55	82,23
0,964	25,81	31,34	0,912	47,55	55,32	0,912	7,55	55,32	0,912	10,55	82,23
0,963	26,51	32,18	0,911	47,55	55,32	0,911	7,55	55,32	0,911	10,55	82,23
0,962	27,19	32,93	0,910	47,55	55,32	0,910	7,55	55,32	0,910	10,55	82,23
0,961	27,86	33,71	0,909	47,55	55,32	0,909	7,55	55,32	0,909	10,55	82,23
0,960	28,52	34,47	0,908	47,55	55,32	0,908	7,55	55,32	0,908	10,55	82,23
0,959	29,17	35,22	0,907	47,55	55,32	0,907	7,55	55,32	0,907	10,55	82,23
0,958	29,81	35,97	0,906	47,55	55,32	0,906	7,55	55,32	0,906	10,55	82,23
0,957	30,43	36,67	0,905	47,55	55,32	0,905	7,55	55,32	0,905	10,55	82,23
0,956	31,05	37,37	0,904	47,55	55,32	0,904	7,55	55,32	0,904	10,55	82,23
0,955	31,66	38,08	0,903	47,55	55,32	0,903	7,55	55,32	0,903	10,55	82,23
0,954	32,25	38,74	0,902	47,55	55,32	0,902	7,55	55,32	0,902	10,55	82,23
0,953	32,84	39,40	0,901	47,55	55,32	0,901	7,55	55,32	0,901	10,55	82,23
0,952	33,42	40,06	0,900	47,55	55,32	0,900	7,55	55,32	0,900	10,55	82,23
0,951	33,99	40,70	0,899	47,55	55,32	0,899	7,55	55,32	0,899	10,55	82,23
0,950	34,56	41,33	0,898	47,55	55,32	0,898	7,55	55,32	0,898	10,55	82,23
0,949	35,11	41,95	0,897	47,55	55,32	0,897	7,55	55,32	0,897	10,55	82,23

VI. Tafel zur Umrechnung von l / Alkohol-Wassermischung in Gramme für 15,55° C.

Vol.-%	= Gramme	Vol.-%	= Gramme	Vol.-%	= Gramme	Vol.-%	= Gramme	Vol.-%	= Gramme
1	996,33	21	972,88	41	946,64	61	907,03	81	859,23
2	994,84	22	971,88	42	946,64	62	907,03	82	859,23
3	993,34	23	970,88	43	944,94	63	904,73	83	859,23
4	992,04	24	969,79	44	943,15	64	904,73	84	859,23
5	990,74	25	968,70	45	941,45	65	904,73	85	859,23
6	989,35	26	967,61	46	939,66	66	904,73	86	859,23
7	988,05	27	966,52	47	937,87	67	904,73	87	859,23
8	986,85	28	965,43	48	936,06	68	904,73	88	859,23
9	985,65	29	964,40	49	934,17	69	904,73	89	859,23
10	984,45	30	963,40	50	932,27	70	904,73	90	859,23
11	983,25	31	962,21	51	930,40	71	904,73	91	859,23
12	982,05	32	961,01	52	928,53	72	904,73	92	859,23
13	981,07	33	959,71	53	926,66	73	904,73	93	859,23
14	980,09	34	958,41	54	924,79	74	904,73	94	859,23
15	979,11	35	957,11	55	922,92	75	904,73	95	859,23
16	978,13	36	955,81	56	921,05	76	904,73	96	859,23
17	977,15	37	954,51	57	919,18	77	904,73	97	859,23
18	976,17	38	953,21	58	917,31	78	904,73	98	859,23
19	975,19	39	951,91	59	915,44	79	904,73	99	859,23
20	974,21	40	950,61	60	913,57	80	904,73	100	859,23

# Äthylalkohol.

VIII. Tafel zur Ermittlung der Alkoholmenge in Litern aus dem Gewicht und der wahren Stärke des Branntweins.

Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprozenten																		
	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
2	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
3	3.0	3.1	3.1	3.1	3.2	3.2	3.3	3.3	3.3	3.4	3.4	3.4	3.5	3.5	3.5	3.6	3.6	3.6	3.6
4	4.0	4.1	4.1	4.2	4.2	4.3	4.3	4.4	4.4	4.5	4.5	4.6	4.6	4.7	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8
5	5.0	5.1	5.2	5.2	5.3	5.4	5.4	5.5	5.6	5.6	5.7	5.7	5.8	5.9	5.9	6.0	6.1	6.1	6.2
6	6.0	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.5	6.6	6.7	6.7	6.8	6.9	7.0	7.0	7.1	7.2	7.3	7.3	7.4
7	7.1	7.2	7.3	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	8.0	8.0	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.5	8.6
8	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	9.0	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.7	9.8
9	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.7	9.8	9.9	10.0	10.1	10.2	10.3	10.5	10.6	10.7	10.8	10.9	11.0	11.1
10	10.1	10.2	10.4	10.5	10.6	10.7	10.9	11.0	11.1	11.2	11.4	11.5	11.6	11.7	11.8	12.0	12.1	12.2	12.3
11	11.1	11.2	11.4	11.5	11.7	11.8	11.9	12.1	12.2	12.4	12.5	12.6	12.8	12.9	13.1	13.2	13.3	13.5	13.6
12	12.1	12.3	12.4	12.6	12.7	12.9	13.0	13.2	13.3	13.5	13.6	13.8	13.9	14.1	14.2	14.4	14.5	14.7	14.8
13	13.1	13.3	13.5	13.6	13.8	14.0	14.1	14.3	14.4	14.6	14.8	14.9	15.1	15.3	15.4	15.6	15.8	15.9	16.1
14	14.1	14.3	14.5	14.7	14.8	15.0	15.2	15.4	15.6	15.7	15.9	16.1	16.3	16.4	16.6	16.8	17.0	17.1	17.3
15	15.1	15.3	15.5	15.7	15.9	16.1	16.3	16.5	16.7	16.9	17.0	17.2	17.4	17.6	17.8	18.0	18.2	18.4	18.6
16	16.2	16.4	16.6	16.8	17.0	17.2	17.4	17.6	17.8	18.0	18.2	18.4	18.6	18.8	19.0	19.2	19.4	19.6	19.8
17	17.2	17.4	17.6	17.8	18.0	18.2	18.5	18.7	18.9	19.1	19.3	19.5	19.7	20.0	20.2	20.4	20.6	20.8	21.0
18	18.2	18.4	18.6	18.9	19.1	19.3	19.5	19.8	20.0	20.2	20.5	20.7	20.9	21.1	21.3	21.6	21.8	22.0	22.3
19	19.2	19.4	19.7	19.9	20.1	20.4	20.6	20.9	21.1	21.3	21.6	21.8	22.1	22.3	22.5	22.8	23.0	23.3	23.5
20	20.2	20.4	20.7	21.0	21.2	21.5	21.7	22.0	22.2	22.5	22.7	23.0	23.2	23.5	23.7	24.0	24.2	24.5	24.7
30	30.3	30.7	31.1	31.4	31.8	32.2	32.6	33.0	33.3	33.7	34.1	34.5	34.8	35.2	35.5	36.0	36.3	36.7	37.1
40	40.4	40.9	41.4	41.9	42.4	42.9	43.4	43.9	44.4	44.9	45.4	46.0	46.5	47.0	47.5	48.0	48.5	49.0	49.5
50	50.5	51.1	51.8	52.4	53.0	53.7	54.3	54.9	55.5	56.2	56.8	57.4	58.1	58.7	59.3	60.0	60.6	61.2	61.9
60	60.6	61.4	62.1	62.9	63.6	64.4	65.1	65.9	66.7	67.4	68.2	68.9	69.7	70.4	71.2	72.0	72.7	73.5	74.2
70	70.7	71.6	72.5	73.3	74.2	75.1	76.0	76.9	77.8	78.7	79.5	80.4	81.3	82.2	83.1	84.0	84.8	85.7	86.6
80	80.8	81.8	82.8	83.8	84.8	85.8	86.9	87.9	88.9	89.9	90.9	91.9	92.9	93.9	94.9	95.9	96.9	97.9	98.9
90	90.9	92.0	93.0	94.1	95.1	96.2	97.2	98.3	99.3	100.0	101.1	102.3	103.4	104.5	105.7	106.8	107.9	109.1	110.2
100	101.0	102.3	103.5	104.8	106.0	107.3	108.6	109.8	111.1	112.4	113.6	114.9	116.1	117.3	118.7	119.9	121.2	122.5	123.7
200	202.0	204.5	207.0	209.6	212.1	214.6	217.1	219.7	222.2	224.7	227.2	229.8	232.3	234.8	237.3	239.9	242.4	244.9	247.4
300	303.0	306.8	310.5	314.4	318.1	321.9	325.7	329.5	333.3	337.1	340.9	344.7	348.4	352.2	356.0	359.8	363.5	367.4	371.2
400	404.0	409.1	414.1	419.1	424.2	429.2	434.3	439.3	444.4	449.4	454.5	459.5	464.6	469.6	474.7	479.7	484.8	489.8	494.9
500	505.0	511.3	517.5	523.9	530.2	536.5	542.8	549.1	555.5	561.8	568.1	574.4	580.7	587.0	593.3	599.6	606.0	612.3	618.6
600	606.0	613.6	621.1	628.7	636.3	643.9	651.4	658.9	666.5	674.2	681.7	689.3	696.9	704.5	712.0	719.6	727.2	734.8	742.3
700	707.0	715.5	723.7	731.5	742.3	751.2	759.1	768.8	777.7	786.5	795.4	804.2	813.0	821.9	830.7	839.5	848.4	857.2	866.1
800	808.0	817.1	825.7	834.3	843.4	852.5	861.6	870.7	879.8	888.8	897.9	906.9	916.1	925.2	934.3	943.4	952.5	961.6	970.7
900	909.0	918.3	927.2	936.1	945.1	954.5	963.6	972.7	981.8	990.9	1000.0	1009.1	1018.3	1027.4	1036.7	1045.8	1054.9	1064.0	1073.1
1000	1009.0	1018.3	1027.2	1036.1	1045.1	1054.5	1063.6	1072.7	1081.8	1090.9	1100.0	1109.1	1118.3	1127.4	1136.7	1145.8	1154.9	1164.0	1173.1

VII. Tafel zur Umrechnung von 1 kg Alkohol-Wassermischung in Liter für 15,55° C.

Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter
1	1,000000	21	0,999999	41	0,999999	61	0,999999	81	0,999999
2	1,000000	22	0,999999	42	0,999999	62	0,999999	82	1,167629
3	1,000000	23	0,999999	43	0,999999	63	0,999999	83	1,171450
4	1,000000	24	0,999999	44	0,999999	64	0,999999	84	1,175271
5	1,000000	25	0,999999	45	0,999999	65	0,999999	85	1,179092
6	1,010767	26	0,999999	46	0,999999	66	0,999999	86	1,182913
7	1,021534	27	0,999999	47	0,999999	67	1,116879	87	1,186734
8	1,032301	28	0,999999	48	0,999999	68	1,119875	88	1,190555
9	1,043068	29	0,999999	49	0,999999	69	0,999999	89	1,194376
10	1,053835	30	0,999999	50	0,999999	70	0,999999	90	1,198197
11	1,064602	31	0,999999	51	0,999999	71	0,999999	91	1,202018
12	1,075369	32	0,999999	52	0,999999	72	0,999999	92	1,205839
13	1,086136	33	0,999999	53	0,999999	73	0,999999	93	1,209660
14	1,096903	34	0,999999	54	0,999999	74	0,999999	94	1,213481
15	1,107670	35	0,999999	55	0,999999	75	0,999999	95	1,217302
16	1,118437	36	0,999999	56	0,999999	76	0,999999	96	1,221123
17	1,129204	37	0,999999	57	0,999999	77	0,999999	97	1,224944
18	1,139971	38	0,999999	58	0,999999	78	0,999999	98	1,228765
19	1,150738	39	0,999999	59	0,999999	79	0,999999	99	1,232586
20	1,161505	40	0,999999	60	0,999999	80	0,999999	100	1,236407

IX. Tafel zur Umrechnung der wahren Gewichtsprocente in wahre Volumenprocente (15,5° C.)

Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter	Vol.-%	1 kg — Liter
1	1,000000	21	0,999999	41	0,999999	61	0,999999	81	0,999999
2	2,5	22	0,999999	42	0,999999	62	0,999999	82	0,999999
3	5,0	23	0,999999	43	0,999999	63	0,999999	83	0,999999
4	7,5	24	0,999999	44	0,999999	64	0,999999	84	0,999999
5	10,0	25	0,999999	45	0,999999	65	0,999999	85	0,999999
6	12,5	26	0,999999	46	0,999999	66	0,999999	86	0,999999
7	15,0	27	0,999999	47	0,999999	67	0,999999	87	0,999999
8	17,5	28	0,999999	48	0,999999	68	0,999999	88	0,999999
9	20,0	29	0,999999	49	0,999999	69	0,999999	89	0,999999
10	22,5	30	0,999999	50	0,999999	70	0,999999	90	0,999999
11	25,0	31	0,999999	51	0,999999	71	0,999999	91	0,999999
12	27,5	32	0,999999	52	0,999999	72	0,999999	92	0,999999
13	30,0	33	0,999999	53	0,999999	73	0,999999	93	0,999999
14	32,5	34	0,999999	54	0,999999	74	0,999999	94	0,999999
15	35,0	35	0,999999	55	0,999999	75	0,999999	95	0,999999
16	37,5	36	0,999999	56	0,999999	76	0,999999	96	0,999999
17	40,0	37	0,999999	57	0,999999	77	0,999999	97	0,999999
18	42,5	38	0,999999	58	0,999999	78	0,999999	98	0,999999
19	45,0	39	0,999999	59	0,999999	79	0,999999	99	0,999999
20	47,5	40	0,999999	60	0,999999	80	0,999999	100	0,999999

X. Tafel zur Umrechnung der wahren Volumenprocente in wahre Gewichtsprocente (15,55° C.)

Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%
1	0,04	21	16,39	40	33,54	61	52,31	81	73,68
2	0,85	22	17,23	41	34,43	62	53,32	82	76,00
3	1,26	23	18,08	42	35,33	63	54,32	83	77,18
4	1,67	24	18,93	43	36,23	64	55,33	84	78,36
5	2,08	25	19,78	44	37,13	65	56,33	85	79,54
6	2,49	26	20,60	45	38,04	66	57,37	86	80,80
7	2,90	27	21,44	46	38,94	67	58,40	87	82,03
8	3,31	28	22,28	47	39,86	68	59,44	88	83,28
9	3,72	29	23,13	48	40,78	69	60,48	89	84,54
10	4,13	30	23,99	49	41,71	70	61,53	90	85,80
11	4,54	31	24,85	50	42,64	71	62,59	91	87,06
12	4,95	32	25,71	51	43,58	72	63,66	92	88,32
13	5,36	33	26,57	52	44,53	73	64,74	93	89,58
14	5,77	34	27,43	53	45,48	74	65,83	94	90,84
15	6,18	35	28,29	54	46,43	75	66,92	95	92,10
16	6,59	36	29,16	55	47,40	76	68,02	96	93,36
17	7,00	37	30,03	56	48,37	77	69,13	97	94,62
18	7,41	38	30,90	57	49,35	78	70,26	98	95,88
19	7,82	39	31,78	58	50,33	79	71,39	99	97,14
20	8,23	40	32,66	59	51,32	80	72,53	100	100,13

XI. Zusammenziehung beim Mischen von Alkohol mit Wasser.

Alkohol- gehalt prozent	Spezifisches Gewicht bei 15,55° C.	enthalten: Alkohol	enthalten: Wasser	Alkohol- gehalt prozent	Spezifisches Gewicht bei 15,55° C.	enthalten: Alkohol	enthalten: Wasser
100	1,0000	100,000	0,000	100	1,0000	100,000	0,000
99	0,9866	99,000	0,714	99	0,9866	99,000	0,714
98	0,9732	98,000	1,428	98	0,9732	98,000	1,428
97	0,9598	97,000	2,143	97	0,9598	97,000	2,143
96	0,9464	96,000	2,857	96	0,9464	96,000	2,857
95	0,9330	95,000	3,571	95	0,9330	95,000	3,571
94	0,9196	94,000	4,286	94	0,9196	94,000	4,286
93	0,9062	93,000	5,000	93	0,9062	93,000	5,000
92	0,8928	92,000	5,714	92	0,8928	92,000	5,714
91	0,8794	91,000	6,429	91	0,8794	91,000	6,429
90	0,8660	90,000	7,143	90	0,8660	90,000	7,143
89	0,8526	89,000	7,857	89	0,8526	89,000	7,857
88	0,8392	88,000	8,571	88	0,8392	88,000	8,571
87	0,8258	87,000	9,286	87	0,8258	87,000	9,286
86	0,8124	86,000	10,000	86	0,8124	86,000	10,000
85	0,7990	85,000	10,714	85	0,7990	85,000	10,714
84	0,7856	84,000	11,429	84	0,7856	84,000	11,429
83	0,7722	83,000	12,143	83	0,7722	83,000	12,143
82	0,7588	82,000	12,857	82	0,7588	82,000	12,857
81	0,7454	81,000	13,571	81	0,7454	81,000	13,571
80	0,7320	80,000	14,286	80	0,7320	80,000	14,286
79	0,7186	79,000	15,000	79	0,7186	79,000	15,000
78	0,7052	78,000	15,714	78	0,7052	78,000	15,714
77	0,6918	77,000	16,429	77	0,6918	77,000	16,429
76	0,6784	76,000	17,143	76	0,6784	76,000	17,143
75	0,6650	75,000	17,857	75	0,6650	75,000	17,857
74	0,6516	74,000	18,571	74	0,6516	74,000	18,571
73	0,6382	73,000	19,286	73	0,6382	73,000	19,286
72	0,6248	72,000	20,000	72	0,6248	72,000	20,000
71	0,6114	71,000	20,714	71	0,6114	71,000	20,714
70	0,5980	70,000	21,429	70	0,5980	70,000	21,429
69	0,5846	69,000	22,143	69	0,5846	69,000	22,143
68	0,5712	68,000	22,857	68	0,5712	68,000	22,857
67	0,5578	67,000	23,571	67	0,5578	67,000	23,571
66	0,5444	66,000	24,286	66	0,5444	66,000	24,286
65	0,5310	65,000	25,000	65	0,5310	65,000	25,000
64	0,5176	64,000	25,714	64	0,5176	64,000	25,714
63	0,5042	63,000	26,429	63	0,5042	63,000	26,429
62	0,4908	62,000	27,143	62	0,4908	62,000	27,143
61	0,4774	61,000	27,857	61	0,4774	61,000	27,857
60	0,4640	60,000	28,571	60	0,4640	60,000	28,571
59	0,4506	59,000	29,286	59	0,4506	59,000	29,286
58	0,4372	58,000	30,000	58	0,4372	58,000	30,000
57	0,4238	57,000	30,714	57	0,4238	57,000	30,714
56	0,4104	56,000	31,429	56	0,4104	56,000	31,429
55	0,3970	55,000	32,143	55	0,3970	55,000	32,143
54	0,3836	54,000	32,857	54	0,3836	54,000	32,857
53	0,3702	53,000	33,571	53	0,3702	53,000	33,571
52	0,3568	52,000	34,286	52	0,3568	52,000	34,286
51	0,3434	51,000	35,000	51	0,3434	51,000	35,000
50	0,3300	50,000	35,714	50	0,3300	50,000	35,714
49	0,3166	49,000	36,429	49	0,3166	49,000	36,429
48	0,3032	48,000	37,143	48	0,3032	48,000	37,143
47	0,2898	47,000	37,857	47	0,2898	47,000	37,857
46	0,2764	46,000	38,571	46	0,2764	46,000	38,571
45	0,2630	45,000	39,286	45	0,2630	45,000	39,286
44	0,2496	44,000	40,000	44	0,2496	44,000	40,000
43	0,2362	43,000	40,714	43	0,2362	43,000	40,714
42	0,2228	42,000	41,429	42	0,2228	42,000	41,429
41	0,2094	41,000	42,143	41	0,2094	41,000	42,143
40	0,1960	40,000	42,857	40	0,1960	40,000	42,857
39	0,1826	39,000	43,571	39	0,1826	39,000	43,571
38	0,1692	38,000	44,286	38	0,1692	38,000	44,286
37	0,1558	37,000	45,000	37	0,1558	37,000	45,000
36	0,1424	36,000	45,714	36	0,1424	36,000	45,714
35	0,1290	35,000	46,429	35	0,1290	35,000	46,429
34	0,1156	34,000	47,143	34	0,1156	34,000	47,1

Um aus 100 l Spirit, von Vol.-%	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80
Branntwein von den in der ersten Vertikalspalte angegebenen Vol.-% zu erhalten, setzt man l Wasser zu															
30	220,5	216,9	213,4	209,8	206,3	202,7	199,2	195,6	192,1	188,6	185,1	181,6	178,1	174,6	171,1
31	210,4	206,9	203,5	200,0	196,6	193,1	189,7	186,3	182,9	179,4	176,0	172,6	169,2	165,9	162,5
32	200,9	197,5	194,2	190,8	187,5	184,1	180,8	177,5	174,2	170,9	167,6	164,3	161,0	157,7	154,4
33	192,0	188,7	185,4	182,2	178,9	175,7	172,5	169,2	166,0	162,8	159,6	156,4	153,2	150,0	146,8
34	183,6	180,4	177,2	174,0	170,9	167,7	164,6	161,4	158,3	155,2	152,1	148,9	145,8	142,7	139,6
35	175,6	172,5	169,4	166,3	163,3	160,2	157,1	154,1	151,0	148,0	145,0	141,9	138,9	135,9	132,9
36	168,1	165,1	162,1	159,1	156,1	153,1	150,1	147,1	144,2	141,2	138,3	135,3	132,4	129,4	126,5
37	161,0	158,0	155,1	152,2	149,3	146,3	143,4	140,5	137,5	134,6	131,7	128,8	125,9	123,0	120,1
38	154,2	151,4	148,5	145,6	142,8	140,0	137,1	134,3	131,5	128,7	125,9	123,1	120,3	117,5	114,7
39	147,8	145,0	142,2	139,4	136,6	133,9	131,1	128,4	125,6	122,9	120,1	117,4	114,7	111,9	109,2
40	141,7	139,0	136,2	133,5	130,8	128,1	125,4	122,7	120,0	117,3	114,7	112,0	109,3	106,7	104,0
41	135,9	133,2	130,5	127,9	125,2	122,6	120,0	117,3	114,7	112,1	109,5	106,9	104,2	101,6	99,1
42	130,4	127,7	125,1	122,5	119,9	117,3	114,7	112,2	109,6	107,1	104,5	101,9	99,4	96,9	94,3
43	125,0	122,5	119,9	117,4	114,8	112,3	109,8	107,3	104,8	102,3	99,8	97,3	94,8	92,3	89,8
44	120,0	117,5	115,0	112,5	110,0	107,5	105,0	102,6	100,1	97,7	95,2	92,8	90,4	87,9	85,5
45	115,1	112,7	110,2	107,8	105,3	102,9	100,5	98,1	95,7	93,3	90,9	88,5	86,1	83,7	81,4
46	110,5	108,1	105,7	103,3	100,9	98,5	96,1	93,8	91,4	89,1	86,7	84,4	82,1	79,7	77,4
47	106,0	103,7	101,3	99,0	96,6	94,3	92,0	89,7	87,4	85,1	82,8	80,5	78,2	75,9	73,6
48	101,7	99,4	97,1	94,8	92,5	90,2	88,0	85,7	83,4	81,2	78,9	76,7	74,4	72,2	70,0
49	97,6	95,4	93,1	90,8	88,6	86,4	84,1	81,9	79,7	77,5	75,3	73,1	70,9	68,7	66,5
50	93,7	91,4	89,2	87,0	84,8	82,6	80,4	78,2	76,1	73,9	71,7	69,6	67,4	65,3	63,1

**Besteuerung.**

Vor dem jetzt geltenden Steuergesetz, das eine Produktionssteuer darstellt, war die Maischraumsteuer in Kraft, welche in Norddeutschland bereits seit dem Jahre 1820 bestand. Durch das Gesetz vom 24. Juni 1887 wurde das Maischraumsteuergesetz auch in den süddeutschen Staaten eingeführt und neben der Maischraumsteuer und Materialsteuer eine Verbrauchsabgabe innerhalb des Kontingentes mit 0,50 M., außerhalb des Kontingentes mit 0,70 M. pro l Alkohol sowie Zuschläge zur Verbrauchsabgabe eingeführt. Beim Maischraumsteuergesetz wurde eine Steuer von dem verwendeten Gärbottichraum erhoben, u. zw. pro 100 l Maischraum 1,31 M., die jedoch in kleineren Betrieben je nach der Größe der Gärbottiche ermäßigt wurde. Das Gesamtkontingent betrug ursprünglich 4,5 l Alkohol pro Kopf der Bevölkerung, wurde aber seit 1898 nach dem Durchschnitt derjenigen Branntweinmenge festgestellt, welche in den vorhergehenden 5 Jahren im Inlande zu Trinkzwecken verwendet wurde.

Durch das Branntweinsteuergesetz vom 15. Juli 1909 wurde das Maischraumsteuergesetz vom Jahre 1887 aufgehoben und eine Produktionssteuer verordnet. In diesem Gesetz von 1909 blieb die Kontingentierung zwar weiter bestehen, wurde jedoch durch das Gesetz vom 14. Juni 1912 größtenteils beseitigt.

Das Branntweinsteuergesetz unterscheidet landwirtschaftliche, gewerbliche, Obst- und Klein-Brennereien.

Als landwirtschaftliche Brennereien gelten solche, die ausschließlich Kartoffeln oder Getreide verarbeiten und die sämtlichen Rückstände ihres Betriebes in einer oder mehreren den Eigentümern oder Besitzern der Brennerei gehörenden oder von ihnen betriebenen Wirtschaften verfüttern, während der erzeugte Dünger vollständig auf dem den Eigentümern oder Besitzern der Brennerei gehörenden oder von ihnen bewirtschafteten Grund und Boden verwendet wird. Als Obstbrennereien gelten alle Brennereien, die ausschließlich Obst, Beeren oder Rückstände davon verarbeiten. Diesen gleichgestellt sind die Betriebe, welche Wein, Weinhefe, Most, Wurzeln oder Rückstände davon oder von der Bierbereitung ausschließlich oder neben Obst, Beeren oder Rückständen davon verarbeiten.

Als gewerbliche Brennereien sind alle Brennereien, welche Hefe erzeugen, sowie diejenigen anzusehen, welche weder zu den landwirtschaftlichen noch zu den Obstbrennereien und den diesen gleichgestellten Brennereien gehören Betriebe, die bereits vor dem 1. April 1909 als landwirtschaftliche Hefebrennereien bestanden haben, gelten als landwirtschaftliche Brennereien weiter, wenn sie die sonstigen Bedingungen der landwirtschaftlichen Brennereien erfüllen.

Nach dem neuen Branntweinsteuergesetz ist der Alkohol mit zwei Abgaben belastet, der Verbrauchsabgabe und der Betriebsauflage. Beide sind für die verschiedenen Arten der Brennerei verschieden.

## Verbrauchsabgabe.

## Gewerbliche Brennereien.

	Baden, Württemberg im Kontingent	Bayern, Hohenzollern außer Kontingent	für die übrigen Staaten und Provinzen im Kontingent	außer Kontingent
bis 10 hl . . . . .	114,00 M.	125,00 M.	125,00 M.	125,00 M.
" 100 " . . . . .	115,00 "	125,00 "	125,00 "	125,00 "
" 200 " . . . . .	116,00 "	125,00 "	125,00 "	125,00 "
" 300 " . . . . .	117,00 "	125,00 "	125,00 "	125,00 "
über 300 " . . . . .	117,50 "	125,00 "	125,00 "	125,00 "

Landwirtschaftliche und ausschließlich Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer oder Gerste verarbeitende Betriebe.

	Baden, Württemberg, im Kontingent	Bayern, Hohenzollern außer Kontingent	für die übrigen Staaten und Provinzen von 1911/12 im Kontingent	außer Kontingent
bis 10 hl . . . . .	114,00 M.	125,00 M.	114,00 M.	125,00 M.
" 100 " . . . . .	115,00 "	125,00 "	115,00 "	125,00 "
" 200 " . . . . .	116,00 "	125,00 "	116,00 "	125,00 "
" 300 " . . . . .	117,00 "	125,00 "	117,50 "	125,00 "
über 300 " . . . . .	117,50 "	125,00 "	125,00 "	125,00 "

## Obstbrennereien.

	Baden, Württemberg, Bayern, Hohenzollern	für die übrigen Staaten und Provinzen
bei Erzeugung von nicht mehr als 0,5 hl . . . . .	84,00 M.	84,00 M.
für die vor dem 1. April 1912 betriebsfähigen	im Kontingent	im Kontingent
bis 10 hl . . . . .	114,00 M.	114,00 M.
" 100 " . . . . .	115,00 "	115,00 "
" 200 " . . . . .	116,00 "	117,00 "
" 300 " . . . . .	117,00 "	117,50 "
über 300 " . . . . .	125,00 "	125,00 "
	außer Kontingent	
	125,00	

## Betriebsauflage.

Die Betriebsauflage ist je nach der im Betriebe erzeugten Alkoholmenge einer Staffe lung unterworfen.

Sie beträgt für die Erzeugung innerhalb des Brennrechtes:

bis zu 50 hl . . . . .	4,00 M.	über 1200 bis 1400 hl . . . . .	9,00 M.
über 50 bis 100 " . . . . .	4,50 "	" 1400 bis 1600 " . . . . .	9,50 "
" 100 bis 150 " . . . . .	5,00 "	" 1600 bis 1800 " . . . . .	10,00 "
" 150 bis 200 " . . . . .	5,50 "	" 1800 bis 2000 " . . . . .	10,50 "
" 200 bis 300 " . . . . .	6,00 "	" 2000 bis 2200 " . . . . .	11,00 "
" 300 bis 400 " . . . . .	6,50 "	" 2200 bis 2400 " . . . . .	11,50 "
" 400 bis 600 " . . . . .	7,00 "	" 2400 bis 2600 " . . . . .	12,00 "
" 600 bis 800 " . . . . .	7,50 "	" 2600 bis 2800 " . . . . .	12,50 "
" 800 bis 1000 " . . . . .	8,00 "	" 2800 bis 3000 hl . . . . .	13,00 "
" 1000 bis 1200 " . . . . .	8,50 "		

vom Hektoliter Alkohol.

Ermäßigt wird diese für die vor dem 1. Oktober 1908 betriebsfähig hergerichteten Brennereien mit einer Jahreserzeugung

von mehr als 10, nicht aber mehr als 50 hl Alkohol auf			
100 hl . . . . .	100	100	100
150 " . . . . .	150	150	150
200 " . . . . .	200	200	200

Bei einer Jahreserzeugung von mehr als 300 *hl* muß die volle Betriebsauflage bezahlt werden, mit Ausnahme von Brennereien, die ausschließlich Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer oder Gerste verarbeiten und vor dem 1. Oktober 1908 betriebsfähig hergerichtet waren. Diese zahlen bei einer Erzeugung von nicht mehr als 300, aber nicht über 600 *hl* nur  $\frac{1}{10}$  der Betriebsauflage. Ebenso zahlen landwirtschaftliche Genossenschafts-Brennereien, die als solche schon vor dem 1. April 1895 bestanden haben, für den Umfang des damaligen Betriebes nur  $\frac{1}{10}$  der Betriebsauflage.

Von der Betriebsauflage befreit sind Kleinbrennereien, die vor dem 1. Oktober 1908 bestanden haben, für eine Erzeugung von nicht mehr als 10 *hl* und solche Brennereien, die nach dem 30. September 1908 betriebsfähig hergerichtet wurden, wenn sie nicht mehr als 50 *hl* Alkohol erzeugen.

Die Betriebsauflage (§ 42) erhöht sich

1. während der Monate, in denen eine Brennerei mit Hefenerzeugung betrieben wird, um 3 M.,  
2. bei landwirtschaftlichen Brennereien, die im Laufe des Betriebsjahres Kartoffeln oder Mais verarbeiten, für den in der Zeit vom 16. Juni bis einschließlich 15. September hergestellten Branntwein, unbeschadet der Vorschrift in Nr. 1, um 3 M.,

3. bei gewerblichen Brennereien, unbeschadet der Vorschrift Nr. 1., um 4 M. für das Hektoliter Alkohol;

4. bei solchen am Kontingente beteiligten Brennereien, die Rübenstoffe (Melasse, Rüben oder Rübensaft) oder Zellstoffe verarbeiten, sofern sie in einem Betriebsjahr eine Alkoholmenge herstellen, die das im Betriebsjahr 1894/95 innegehabte Kontingent um mehr als ein Fünftel übersteigt, unbeschadet der Vorschriften in Nr. 1 und 3, um 3 M. für jedes Hektoliter Alkohol;

5. bei den nach dem 30. Juni 1895 betriebsfähig hergerichteten und den neu entstehenden Brennereien, die Rüben- und Zellstoffe verarbeiten, unbeschadet der Vorschriften in Nr. 1 und 3, um 5 M. für das Hektoliter Alkohol.

Für den außerhalb des Durchschnittsbrandes hergestellten Branntwein erhöht sich die nach vorhergehenden Daten berechnete Betriebsauflage um  $\frac{1}{10}$ , jedoch bei gewerblichen Brennereien mindestens auf 22 M., bei Hefebrennereien auf 25 M. und bei den übrigen Brennereien, mit Ausnahme derjenigen, welche ausschließlich Wein, Weinhefe, Weintrester, Steinobst, Kernobst, Beeren oder Wurzeln verarbeiten, auf mindestens 18 M.

Kleinbrennereien und die Obstbrennereien, welche unter 50 *l* aus selbstgebaute Obst erzeugen, entrichten für das Liter Alkohol 0,20 M., soweit sie Branntwein herstellen, der dem höheren Verbrauchsabgabesatz unterliegt.

Wird der Durchschnittsbrand gekürzt, so erhöht sich die Betriebsauflage für den Überbrand für jedes Hundertteil, um das gekürzt wird, auf die Dauer der Kürzung um 1 Mark, jedoch im ganzen um nicht mehr als 6 M. für das Hektoliter Alkohol.

Ein Teil des alljährlich erzeugten Alkohols unterliegt der vollständigen Vergällung. Die Menge wird jährlich im Bundesrat festgestellt.

Vollständig der Vergällung unterliegt der Überbrand. Bei den Brennereien, die ihr Erzeugnis ganz oder zum größten Teile zu gebrauchstertigem Trinkbranntwein von nicht mehr als 50 Hundertteilen Alkoholgehalt verarbeiten und selbst vertreiben, ist der Branntwein von der Vergällungspflicht freizulassen, der einer Alkoholmenge gleichkommt, die an dieser Brennerei selbst im Durchschnitt der Betriebsjahre 1909/10–1911/12 nachweislich zu Trinkbranntwein weiter verarbeitet und vertrieben worden ist.

Die Vergällungspflicht gilt als erfüllt, wenn der vergällungspflichtige Branntwein ausgeführt oder nachgewiesen wird, daß eine gleiche Menge Branntwein, die der Vergällungspflicht nicht unterlag, vollständig vergällt oder ausgeführt worden ist. Von der Vergällungspflicht befreit ist Branntwein

1. aus Brennereien mit einer Jahreserzeugung von nicht mehr als 150 *hl* Alkohol;

2. aus Obstbrennereien;

3. aus Brennereien, die ausschließlich Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer oder Gerste verarbeiten und nicht Hefe nach dem Würzeverfahren herstellen.

#### Vergütungen.

Aus den Einnahmen der Betriebsauflagen werden für vergällten und ausgeführten Branntwein Vergütungen gezahlt.

Die Vergütung für vollständig vergällten Branntwein wird doppelt so hoch bemessen, wie für unvollständig vergällten.

Der Bundesrat ist ermächtigt, für Branntwein, der zur Herstellung von Essig, essigsäuren Salzen, Zellhorn, Kunstseide und Kunstleder sowie aus Teerfarbstoffen und ihren organischen Vorzeugnissen unvollständig vergällt wird, die Vergütung für vollständig vergällten Branntwein, indessen nicht mehr als 20 M. für das Hektoliter Alkohol zu gewähren. Ferner bei der Ausfuhr von Likören und aus Steinobst oder Beeren hergestelltem Branntwein in Flaschen bis zu einem Liter oder in Fässern oder Korbflaschen bis zu 100 *l* Raumgehalt die Vergütung für die Ausfuhr bis auf das Doppelte zu erhöhen. Bei der Ausfuhr von Trinkbranntwein aus dem freien Verkehre, sowie von Erzeugnissen, zu deren Herstellung versteuerter oder verzollter Branntwein verwendet worden ist, kann nach näherer Bestimmung des Bundesrats eine Vergütung aus der Betriebsauflage in gleicher Höhe wie bei der Ausfuhr von Branntwein gewährt werden.

#### Eingangszoll.

Einfuhr aus dem Auslande.

Der Eingangszoll für den *dz* beträgt vom 10. Juli 1909 ab:

für Branntwein aller Art, einschließlich des Weingeistes, für Arrak, Rum, Kognak und versetzte Brantweine, sowie für Mischungen von Weingeist mit Äther und Lösungen von Äther in Weingeist

1. in Fässern	
a) Likör	350 M.
b) anderen Branntwein	350
2. in anderen Behältnissen	350
für Äther aller Art, einfache und zusammengesetzte, auch Kognaköl (Weinbeeröl)	
1. in Fässern	275
2. in anderen Behältnissen	350
für äther- oder weingeisthaltige Riechmittel (Parfümerien) und Schönheitsmittel (kosmetische Mittel, z. B. Haarfärbemittel sowie Haut- und andere Verschönerungsmittel); für äther- oder weingeisthaltige Kopf-, Mund- und Zahnwässer; für wohlriechende oder zur Verbreitung von Wohlgeruch dienende äther- oder weingeisthaltige Auszüge (Essenzen, Extrakte, Tinkturen) und Wässer; für wohlriechenden Essig	400
für Essigsäure, auch kristallisiert (Eisessig), und Essigsäureanhydrid bei einem Gewichte der unmittelbaren Umschließung nebst Inhalt	
von mindestens 20 kg	42
von weniger als 20 kg	78

Der Bundesrat wird ermächtigt, die im Abs. 1 vorgesehenen Zollsätze für Branntwein u. s. w.

1. in Fässern
  - a) Likör von 350 bis auf 300 M.;
  - b) anderen Branntwein von 275 bis auf 225 M.;
2. in anderen Behältnissen von 350 bis auf 300 M.,

für äther- oder weingeisthaltige Riech- und Schönheitsmittel, Kopf-, Mund- und Zahnwässer, wohlriechende u. s. w. Auszüge und Wässer, wohlriechenden Essig von 400 bis auf 350 M. vom 10. Juli 1909 ab herabzusetzen.

Das Branntweinsteuergesetz schützt den Branntweinkonsum durch Untersagung der Verwendung von Branntweinschärfen. Ferner bestimmt es, daß unter der Bezeichnung Kornbranntwein nur Branntwein in den Verkehr gebracht werden darf, der ausschließlich aus Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer oder Gerste hergestellt und nicht im Würzeverfahren erzeugt ist. Als Kornbranntweinverschnitt darf nur Branntwein in den Verkehr gebracht werden, der mindestens 25% Kornbranntwein enthält. Als Kirschwasser und Zwetschenwasser darf nur Branntwein in den Verkehr gebracht werden, der ausschließlich aus Kirschen oder Zwetschen hergestellt ist.

### Vergällung.

Branntwein, der zu gewerblichen Zwecken einschließlich der Essigbereitung, zu Putz-, Heizungs-, Koch- oder Beleuchtungszwecken oder in öffentlichen Kranken-, Entbindungs- und ähnlichen Anstalten oder in öffentlichen wissenschaftlichen Lehranstalten Verwendung findet, wird Steuerfreiheit, u. zw. in der Regel nach Vergällung des Branntweines, in besonderen Fällen ohne Vergällung auf Grund eines Nachweises über die Verwendung des Branntweines gewährt. Die Steuerfreiheit umfaßt den Erlaß der Verbrauchsabgabe von 1,25 M. und eine Vergütung aus den Einnahmen der Betriebsauflage. Die Vergütung beträgt 1. für vollständig vergällten Branntwein a) des Überbrandes 0,075 M., β) anderer Art 0,28 M. 2. für unvollständig vergällten Branntwein, der verwendet wird a) zur Herstellung von Essig, essigsäuren Salzen, Zellhorn, Kunstseide und Kunstleder, sowie von Teerfarbstoffen und ihren organischen Vorerzeugnissen 0,20 M. β) zu anderen Zwecken, 0,14 M. pro l Alkohol. Für solchen Branntwein, den die Hersteller von Bleiweiß für die Erzeugung von Essig beziehen, wird die Vergütung von 0,20 M. nicht gewährt, sofern der Essig zur Bleiweißbereitung gebraucht wird. Von der Steuerfreiheit ist ausgeschlossen der im freien Verkehr befindliche Branntwein und Branntwein, der einen größeren Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gärung und des Abbrennens als ein Hunderstel des Gewichtes der Alkoholmenge besitzt.

Die Vergällung ist entweder vollständig oder unvollständig. Zur vollständigen Vergällung dient ein Gemisch von vier Raumteilen Holzgeist und einem Raumteile Pyridinbasen, welchem Lavendel- oder Rosmarinöl bis zu 50 g auf ein l hinzugefügt werden darf. Von dem Gemisch werden dem Branntwein 2 1/2 l auf 100 l Alkohol zugesetzt. Die vollständige Vergällung kann auch durch Zusatz von 1,25 l des oben genannten Vergällungsmittels erfolgen, wenn außerdem noch 2–20 l Benzol auf je 100 l Alkohol zugesetzt werden.

Zur unvollständigen Vergällung dürfen folgende Stoffe verwendet werden, u. zw. für je 100 l Alkohol:

a) Zu gewerblichen Zwecken aller Art einschließlich zur Herstellung bestimmter Heilmittel 25 l Holzgeist oder 0,5 l Pyridinbasen.

b) Zur Herstellung von Brauglasur und zum Appretieren von Gummizeugen 20 l Schellacklösung, die aus einem Gewichtsteil Schellack und 2 Gewichtsteilen Branntwein von mindestens 90 Gew.-% hergestellt sind.

c) Zur Herstellung von Zellhorn, Kunstleder und synthetischem Campher 1 kg Campher oder 2 l Terpinolöl oder 0,5 l Benzol.

d) Zur Herstellung von Äther mit der aus § 27 der Branntweinsteuerbefreiungsordnung sich ergebenden Beschränkung, Guajacharz, Jalapenharz sowie andere Harze und Gummiharze, Aldehyd und Paraldehyd, Bleiweiß und essigsäure Salze, Chlor- und Jodäthyl, Chlor-, Brom- und Jodsilbergelatine und ähnliche Verbindungen sowie photographische Platten und Papiere, Chloralhydrat, Elektroden, Kollodium, Kollodium-Sammler, Essigäther mit der aus § 27 sich ergebenden Beschränkung, Glykoside, Kirschwasser, Kollodium und Chlor-, Brom- und Jodsilberkollodium sowie Lösungen von Kollodiumsalzen

Branntwein und Amylacetat oder anderen Lösungsmitteln, Pankreatin, Pflanzenbasen, Salicylsäure und salicylsäure Salze, Santonin, Tannin, Teerfarbstoffe einschließlich der zu ihrer Gewinnung bestimmten Hilfs- und Zwischenstoffe sowie Lösungen von Teerfarbstoffen für die Zeugdruckerei, chemische Präparate, welche keinen Branntwein enthalten mit Ausnahme der im § 71 der Branntweinsteuerbetriebsordnung unter a-e bezeichneten zusammengesetzten Äther, Verbandstoffe einschließlich Nutzstoffe für Heilzwecke 10 l Äther oder 1 l Benzol oder 0,5 l Terpentinöl oder 0,025 l Tieröl.

e) Zur Herstellung von Chloroform, Jodoform, Bromoform und Bromäthyl, Chloräthyl sowie von brom- und jodhaltigen Fetten zu Heilzwecken 300 g Chloroform oder 200 g Jodoform oder 300 g Bromäthyl oder 500 g Chloräthyl.

f) Zur Herstellung von Essig 200 l 3%iger Essig oder 150 l 4%iger Essig oder 100 l 6%iger Essig oder 75 l 8%iger oder 60 l 10%iger oder 50 l 12%iger oder 30 l 6%iger Essig, neben welchem 70 l Wasser und 100 l Bier zugesetzt werden müssen.

g) Zur Herstellung von Farblacken, Stempelfarben und Tinten: 0,5 l Terpentinöl oder 0,025 l Tieröl.

h) Zur Herstellung von Lacken aller Art, Polituren, Bettstreichwachs, Vanillezucker sowie zur Speisung von Glasierlampen, zum Appretieren von Seidenbünden, zum Schattieren von Tonwerkzeugen und zur Reinigung von Schmierkannen, Billardgestellen und galvanisch verzinnnten feinen Metallwaren, 0,5 l Terpentinöl.

i) Zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate zu Lehrzwecken: 1 l Petroleumbenzin.

k) Zur Herstellung von festen Seifen 1 kg Ricinusöl und 400 g Natron- oder Kalilauge.

l) Zur Herstellung von Wollfetten und Wollspickölen und Galalith 5 l Petroleumbenzin.

Die hier bezeichneten Denaturierungsstoffe müssen durch einen Chemiker geprüft werden und sind bis zu ihrer Verwendung als Vergällungsmittel unter amtlichem Verschluss aufzubewahren.

#### Handel mit vergälltem Branntwein.

Vergällter Branntwein darf nur verkauft werden, wenn die wahre Stärke nicht weniger als 80 Gew.-% anzeigt. Er darf im Kleinhandel nur in Behältnissen von 50, 20, 10, 5 und einem Liter Raumgehalt feilgehalten werden, die verschlossen und mit einer Angabe der Alkoholstärke versehen sind.

Ohne Vergällung darf Branntwein steuerfrei abgelassen werden

a) an Kranken-, Entbindungs- und ähnliche Anstalten, welche nicht nach § 30 der Gewerbeordnung der Konzessionspflicht unterliegen, sowie an öffentliche wissenschaftliche Lehranstalten,

b) an militärtechnische Anstalten und an Anstalten für die Herstellung von Pulver und Knallquecksilber.

#### Besteuerung des Alkohols in außerdeutschen Ländern.

Österreich-Ungarn. Zurzeit ist ein neues Branntweinsteuergesetz in Vorbereitung.

Rußland. Branntweinmonopol.

Frankreich. Konsumtionssteuer 220 Fr. (176 M.) pro hl à 100%. Daneben Lizenzgebühr für Brenner und Destillateure pro 1/4 Jahr bei einer Erzeugung von nicht mehr als

50 hl . . . . .	10 Fr.
51-150 " . . . . .	15 "
über 150 " . . . . .	30 "

Für Branntwein aus anderen Stoffen als Wein, Apfelwein, Birnenmost, Hefe, Trester und Obst (außer Rum und Genever) wird ab 1. Januar 1912 eine Fabrikationsgebühr von 2,33 Fr. pro hl r. A. erhoben.

Schweiz. Monopol.

Italien. Fabrikationssteuer seit 21. Sept. 1910 270 l = 216 M. pro hl r. A. Außerdem verschiedene Gemeindeverbrauchssteuern auf Alkohol.

Belgien. Produktionssteuer 150 Fr. pro hl à 50%.

Schweden. Produktionssteuer 65 Öre (73 1/8 Pf.) pro l à 50%.

Großbritannien. Konsumtionssteuer 14 Sh. 9 Pence (15,04 M.) pro Gallon proof spirits.

Spanien. Seit dem 1. Januar 1910 beträgt der Steuersatz für Alkohol aus Wein 25, Industriealkohol 55, denaturierten Alkohol 7,5 Pesetas pro hl Raumgehalt. Vergällter Spiritus darf mit keiner besonderen Steuer seitens der Gemeindehöden und Provinzen belegt werden.

Rumänien. Fabrikatsteuer: Für den aus Getreide und Kartoffeln hergestellten Spiritus 2 Lei (1,60 M.) pro l à 100%.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Konsumtionssteuer 1,10 Dollar pro proof. Gallon. 3,785 l à 50%. Außerdem erheben die einzelnen Staaten eine Lizenzsteuer.

#### Statistisches.

Kartoffelernte, Einfuhr und Ausfuhr in Deutschland in Mill. dz:

J a h r	Kartoffel- ernte	Einfuhr	Ausfuhr	J a h r	Kartoffel- ernte	Einfuhr	Ausfuhr
1903 . . . . .	429,02	1,794	2,729	1908 . . . . .	463,42	3,294	1,156
1904 . . . . .	362,87	3,112	2,438	1909 . . . . .	467,06	3,466	1,244
1905 . . . . .	483,23	3,541	1,487	1910 . . . . .	434,68	3,106	3,050
1906 . . . . .	429,37	2,650	1,583	1911 . . . . .	343,74	7,914	2,898
1907 . . . . .	455,38	3,367	1,105	1912 . . . . .	502,09	8,223	1,245

## Kartoffelernte in den wichtigsten Kulturländern:

Land	Jahr	Mill. dz	Land	Jahr	Mill. dz
Belgien	1900	24,592	Spanien	1906	12,713
Bosnien und Herzegowina	1908	4,713	Serbien	1910	0,440
Bulgarien	1910	6,117	Spanien	1911	24,770
Dänemark	1907	7,730	Europäische Türkei	1907/8	0,029
Deutschland	1911	343,742	Ungarn mit Kroatien und Slavonien	1912	50,471
Finnland	1910	4,284	Chile	1910/11	2,632
Frankreich	1911	179,279	Canada	1911	17,986
Großbritannien	1910	38,878	Ver. Staaten von Amerika	1909	5,986
Irland	1911	37,541	Neu-Süd-Wales	1911	1,230
Italien	1911	16,922	Queensland	1911	0,159
Luxemburg	1911	1,214	Südaustralien	1911	0,244
Niederlande	1910	26,933	Tasmanien	1911	0,714
Norwegen	1911	5,586	Victoria	1911	1,662
Österreich	1911	116,000	Westaustralien	1911	0,060
Rumänien	1911	1,543	Algier	1911	0,459
Rußland	1911	311,072			
Schweden	1911	1,000			

## Kartoffelverbrauch der Brennereien im Gebiete der Reichssteuergemeinschaft

Jahr	Mill. dz	Jahr	Mill. dz
1902/1903	23,67	1907/1908	27,78
1903/1904	20,31	1908/1909	27,20
1904/1905	24,81	1909/1910	25,40
1905/1906	31,32	1910/1911	25,19
1906/1907	26,32	1911/1912	18,57

## Sonstiger Rohstoffverbrauch:

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Verarbeitete Stoffe							
	Getreide und alle übrigen Stoffe	Melasse, Rüben und Rübensaft	Brauerei- abfälle und Brau- bruhe	Kernobst und Kern- obsttreiber	Steinobst	Obst- und Trauben-	Weinhefe, treiber	Sonstige Stoffe
	dz	dz	hl	hl	hl	hl	hl	hl
1902/1903	3518840	345010	85462	118156	128930	24286	386765	77620 1609
1903/1904	3798460	363120	86061	87742	191141	20996	534099	86113 1007
1904/1905	4144510	412740	80393	271323	392149	32990	619276	113774 1072
1905/1906	4106860	303330	80613	96176	324621	27564	510242	115951 803
1906/1907	4030580	335190	86932	140857	349840	30693	316675	119117 1202
1907/1908	4022910	392690	87089	99547	537892	29453	311282	123407 1347
1908/1909	3911920	324880	81754	352348	500514	63346	435888	123707 1000
1909/1910	3410440	298700	90756	159616	405032	71417	276842	27170 108
1910/1911	3202390	345820	87280	280276	215957	7001	115001	26452 103
1911/1912	5087370	490980	82360	193701	336114	54361	321640	35597 60

## Erzeugung im Gebiete der Branntweinsteuergemeinschaft (Mill. l r. Alkohol):

1887/1888 – 1891/1892	Durchschnitt	296,9	1906/1907	381,1
1892/1893 – 1896/1897		313,8	1907/1908	401,8
1897/1898 – 1901/1902		381,1	1908/1909	425,3
1902/1903		338,2	1909/1910	364,2
1903/1904		354,4	1910/1911	360,8
1904/1905		378,7	1911/1912	381,1
1905/1906		407,7		

## Die Erzeugung der einzelnen Brennereigattungen.

Betriebsjahre	Kartoffel- brennereien	Hefe- brennereien	Getreide- brennereien (ohne Hefen- erzeugung)	Melasse- brennereien	Obst- und diesen gleich- ge stellte Brennereien
	Mill. Liter	Mill. Liter	Mill. Liter	Mill. Liter	Mill. Liter
Durchschnitt:					
1887/88—1891/92	230,1	38,6	11,6	12,6	2,6
1892/93—1896/97	243,7	39,3	13,7	13,7	3,4
1897/98—1901/02	308,6	41,3	18,0	12,1	3,3
1902/03	265,0	43,6	18,9	8,8	1,9
1903/04	304,7	45,7	23,5	9,3	2,3
1904/05	287,8	48,2	28,4	10,8	3,7
1905/06	351,8	48,0	26,5	8,3	3,1
1906/07	279,0	47,5	27,4	8,9	3,0
1907/08	314,8	48,4	24,4	10,3	3,8
1908/09	341,9	45,1	23,9	8,7	4,8
1909/10	293,8	35,8	23,3	7,3	3,8
1910/11	280,6	30,8	23,6	8,8	2,8
1911/12	249,9	30,0	49,6	12,8	3,4

## Die Anzahl der Brennereien der verschiedenen Gattungen.

Betriebsjahre	Kartoffel- Brennereien		Getreide- Brennereien		Melasse- Brennereien	Material- Brennereien	Brennereien überhaupt	Darunter Hefe- Brennereien	
	landwirt- schaftliche	gewerb- liche	landwirt- schaftliche	gewerb- liche				landwirt- schaftliche	gewerb- liche
1887/88	6256	12	4431	953	19	36744	48415	772	498
1888/89	5137	8	3866	981	18	55642	65652	741	516
1889/90	6611	15	4189	916	18	37431	49180	718	496
1890/91	6364	24	5075	903	26	45374	57766	703	476
1891/92	5804	14	4802	875	39	48255	59789	652	456
1892/93	6230	40	5450	893	27	47385	60025	634	449
1893/94	5774	16	5772	870	27	59044	71503	626	443
1894/95	5611	20	6642	907	30	52167	65377	616	435
1895/96	5615	68	6654	1075	29	47322	60763	617	419
1896/97	5533	38	6967	1083	31	48456	61108	600	426
1897/98	5941	44	6980	1072	30	46712	60779	570	406
1898/99	5530	41	7837	1064	29	46425	60926	554	400
1899/00	6262	72	7648	1040	28	43974	59024	538	395
1900/01	5796	61	6164	884	27	61908	74840	519	385
1901/02	6459	78	7065	921	28	55307	69858	489	371
1902/03	6337	36	8436	789	29	45244	60871	454	356
1903/04	6059	22	8934	788	29	50199	66031	440	347
1904/05	6048	21	7620	780	29	57674	72172	409	336
1905/06	6367	33	8159	758	28	53050	68405	484	309
1906/07	5871	21	7966	752	29	50766	65405	372	301
1907/08	6583	25	7431	734	28	51944	66745	346	289
1908/09	6404	26	6594	730	27	60189	73970	332	285
1909/10	5949	18	7221	710	27	53311	67236	342	254
1910/11	5577	17	7626	710	30	49377	63337	300	248
1911/12	4992	10	8357	727	31	52403	66520	296	227

## Trinkverbrauch.

	Millionen Liter	pro Kopf der Bevölkerung Liter		Millionen Liter	pro Kopf der Bevölkerung Liter
Vor 1887	300,0	6,2	vor 1903/04	232,6	4,0
1888/92	218,6	4,4	1904/05	220,3	3,7
1892/97	222,3	4,3	1905/06	226,2	3,8
1897/98	225,9	3,8	1906/07	242,8	4,0
1898/99	240,9	4,4	1907/08	238,9	3,8
1899/1900	237,6	4,3	1908/09	269,1	4,2
1900/01	240,3	4,2	1909/10	178,0	2,8
1901/02	237,6	4,1	1910/11	196,9	3,0
1902/03	232,7	4,0	1911/12	193,3	2,9

## Verbrauch an vollständig vergälltem Spiritus.

	Millionen Liter	Bevölkerung Millionen		Millionen Liter	Bevölkerung Millionen
1899/1900 . . . . .	64,48	1,1	1906/07 . . . . .	104,85	1,7
1900/01 . . . . .	67,00	1,2	1907/08 . . . . .	113,92	1,9
1901/02 . . . . .	70,10	1,3	1908/09 . . . . .	120,70	1,6
1902/03 . . . . .	88,26	1,5	1909/10 . . . . .	121,70	1,9
1903/04 . . . . .	99,61	1,7	1910/11 . . . . .	122,00	1,9
1904/05 . . . . .	83,64	1,4	1911/12 . . . . .	128,00	2,0
1905/06 . . . . .	93,27	1,5			

## Verbrauch an ausländischem Trinkbranntwein.

	Millionen Liter r. A.		Millionen Liter r. A.
1900/01 . . . . .	1,5	1906/07 . . . . .	2,9
1901/02 . . . . .	2,3	1907/08 . . . . .	3,9
1902/03 . . . . .	2,6	1908/09 . . . . .	3,4
1903/04 . . . . .	2,5	1909/10 . . . . .	1,4
1904/05 . . . . .	2,6	1910/11 . . . . .	1,9
1905/06 . . . . .	2,7	1911/12 . . . . .	1,1

## Ausfuhr an rohem und gereinigtem Branntwein

	in Millionen Litern		in Millionen Litern
1897/98 . . . . .	8,076	1905/06 . . . . .	16,826
1898/99 . . . . .	22,021	1906/07 . . . . .	21,561
1899/1900 . . . . .	16,000	1907/08 . . . . .	23,360
1900/01 . . . . .	18,799	1908/09 . . . . .	1,064
1901/02 . . . . .	21,962	1909/10 . . . . .	1,023
1902/03 . . . . .	37,643	1910/11 . . . . .	1,175
1903/04 . . . . .	7,499	1911/12 . . . . .	1,183
1904/05 . . . . .	0,425		

## Spirituspreise.

## Verwertungspreis der Centrale.

	M. pro Hekto- liter r. Alkohol		M. pro Hekto- liter r. Alkohol
1899/1900 . . . . .	41,5	1906/07 . . . . .	43,3
1900/01 . . . . .	39,0	1907/08 . . . . .	51,25
1901/02 . . . . .	31,7	1908/09 . . . . .	41,51
1902/03 . . . . .	40,5	1909/10 . . . . .	43,03
1903/04 . . . . .	46,5	1910/11 . . . . .	44,31
1904/05 . . . . .	56,0	1911/12 . . . . .	52,02
1905/06 . . . . .	42,5		

## Preise für Brennspritus.

	pro Liter 90% Pfennige	pro Liter 95% Pfennige		pro Liter 90% Pfennige	pro Liter 95% Pfennige
1900/01 . . . . .	30	35	1906/07 . . . . .	28	30
1901/02 . . . . .	25	30	1907/08 . . . . .	30	32
1902/03 . . . . .	25	30	1908/09 . . . . .	30	32
1903/04 . . . . .	30	35	1909/10 . . . . .	30	32
1904/05 . . . . .	40	45	1910/11 . . . . .	30	32
1905/06 . . . . .	30	33	1911/12 . . . . .	32	35

## Branntweinsteuer und Zollertrag

	Steuerertrag M.	Zoll M.		Steuerertrag M.	Zoll M.
1899/1900	145 14000	3 100000	1906/1907	145 14000	3 100000
1900/1901	153 077000	3 303000	1907/1908	140 077000	3 100000
1901/1902	155 932000	5 227000	1908/1909	153 100000	3 2100000
1902/1903	137 069000	3 300000	1909/1910	170 100000	3 200000
1903/1904	139 331000	3 300000	1910/1911	170 100000	3 200000
1904/1905	132 496000	3 300000	1911/1912	232 100000	3 300000
1905/1906	142 105000	3 300000			

<sup>1</sup> Wegen der starken Vorversorgung höher.<sup>2</sup> Branntweinsteuergesetzänderung.<sup>3</sup> Vorversorgung.

Spirituserzeugung, Verbrauch, Ein- und Ausfuhr einiger außerdeutscher Länder  
in Millionen Litern.

	Land	Erzeugung	Trinkverbrauch	Technischer Verbrauch	Ausfuhr
1911/1912	Österreich-Ungarn . . . . .	277,026	195,095	48,196	5,415
1911/1912	Rußland . . . . .	550,400	437,900	38,893	52,800
1912	Frankreich . . . . .	331,000	?	69,320	31,700
1911/1912	Italien . . . . .	26,063	?	(11) 11,466	(12) 0,072
1912	Großbritannien und Irland . . . . .	119,300	33,147	9,657	26,600
1911/1912	Vereinigte Staaten von Amerika . . . . .	354,970	257,020	26,420	3,880
1910	Niederlande . . . . .	35,050	?	?	20,450
1911	Belgien . . . . .	34,700	?	?	2,550
1912	Dänemark . . . . .	14,530	12,850	1,920	0,400
1911/1912	Schweden . . . . .	20,107	?	3,450	0,089
	Norwegen . . . . .	0,500			0,060

Der Verbrauch alkoholischer Getränke in den Haupt-Kulturländern  
nach Dr. KIRMSE.

Durchschnittliche Menge des Konsums von Branntwein pro Kopf der Bevölkerung in Litern.

Land	1885/1889	1890/1894	1895/1899	1900/1904	1905/1909	1885/1909
Frankreich . . . . .	7,64	8,66	8,73	7,55	6,0	7,72
Belgien . . . . .	8,9	9,5	8,84	7,72	4,9	7,97
Niederlande . . . . .	8,98	8,86	8,35	7,98	6,3	8,09
Italien . . . . .	1,5	1,33	1,08	1,28	1,9	1,42
Schweiz . . . . .		6,05	5,82	5,1	3,5	5,09
Dänemark . . . . .	14,52	14,84	14,8	14,0	10,4	13,71
Großbritannien und Irland . . . . .	4,3	5,58	4,68	4,7	3,9	4,63
Deutschland . . . . .	8,1 <sup>1</sup>	8,8	8,64	8,4	6,7	8,13
Österreich-Ungarn . . . . .	8,8	10,26	10,52	10,3	7,0	9,36
Vereinigte Staaten von Amerika . . . . .	4,86	5,24	4,22	5,34	5,6	5,05
Schweden . . . . .	7,1	6,82	7,64	7,92	6,0	7,07
Rußland . . . . .	6,46	4,86	4,84	4,94	5,2	5,26
Norwegen . . . . .	3,1	3,77	2,72	3,3	2,6	3,10

Durchschnittliche Menge des als Branntwein genossenen Alkoholes pro Kopf der Bevölkerung in Litern.

Land	1885/1889	1890/1894	1895/1899	1900/1904	1905/1909	1885/1909
Frankreich . . . . .	3,06	3,46	3,49	3,02	2,4	3,09
Belgien . . . . .	3,56	3,80	3,54	3,09	2,0	3,19
Niederlande . . . . .	3,59	3,54	3,34	3,19	2,52	3,24
Italien . . . . .	0,60	0,53	0,43	0,51	0,76	0,57
Schweiz . . . . .		2,42	2,33	2,04	1,40	2,04
Dänemark . . . . .	5,81	5,93	5,92	5,6	4,14	5,48
Großbritannien und Irland . . . . .	1,72	2,23	1,87	1,88	1,56	1,79
Deutschland . . . . .	3,24	3,52	3,48	3,36	2,68	3,25
Österreich-Ungarn . . . . .	3,52	4,50	4,21	4,12	2,8	3,75
Amerika . . . . .	1,94	2,09	1,69	2,13	2,24	2,02
Schweden . . . . .	2,84	2,73	3,06	3,17	2,4	2,83
Rußland . . . . .	2,58	1,94	1,94	1,97	2,28	2,10
Norwegen . . . . .	1,24	1,51	1,09	1,32	1,04	1,24

**Wirtschaftliches.**

Das Brennerieigewerbe ist für das Wirtschaftsleben Deutschlands von enormer Bedeutung. Es ist ein hervorragender Abnehmer für die Erzeugnisse unserer Landwirtschaft. 20–30 Mill. dz Kartoffeln, 3–5 Mill. dz Getreide, nahezu eine halbe Mill. dz Melasse, Rüben und Rübensäfte, bedeutende Mengen Brauereiabfälle, Kern-

<sup>1</sup> Nur 1888/1889.

obst, Steinobst, Obst- und Traubensapfen, Weinleite und Weinreber gelangen jährlich in den Brennereien zur Verarbeitung auf Spiritus. Aber auch in anderer Hinsicht ist das Brennereigewerbe für die Landwirtschaft außerordentlich wertvoll. Bei der Spiritusfabrikation, soweit sie nicht mit Hefegewinnung verbunden ist, werden nur die Kohlehydrate der Rohstoffe in Alkohol verwandelt, während die hauptsächlich dem Boden entstammenden stickstoffhaltigen Bestandteile und die Salze in der Schlempe zurückbleiben und zur Viehfütterung verwendet werden. Auf diese Weise gelangen sie zum Teil wieder in den Boden, dem sie entnommen sind, zurück. Da die Schlempe ein außerordentlich nährkräftiges und billiges Futter ist, so ist es in mit Brennereien verbundenen Wirtschaften möglich, größere Mengen Vieh zu halten als in solchen ohne Brennerei. Hierdurch wird die Dungproduktion ganz wesentlich erhöht, was wiederum eine Anreicherung des Bodens an Nährstoffen zur Folge hat, durch welche die Ernteerträge gesteigert werden. Die Brennerei ermöglicht in vielen Gegenden ausgedehnten Kartoffelanbau, der sonst wegen ungünstiger Absatz- und Transportverhältnisse nur in geringem Umfange möglich wäre. Aus diesem Grunde ist die Kartoffelbrennerei hauptsächlich in den östlichen Provinzen Deutschlands zuhause. Die Verwertung des Spiritus macht diesen für das Wirtschaftsleben Deutschlands unentbehrlich. Während er früher hauptsächlich zu Trinkzwecken verwendet wurde, hat in letzterer Zeit seine Verwendung zu technischen Zwecken dank der von der Zentrale für Spiritusverwertung dafür aufgewendeten Mühe außerordentlich zugenommen. Der Verbrauch an vergälltem Spiritus ist vom Jahre 1900 bis zum Jahre 1912 von 64 Mill. l auf 128 Millionen gestiegen. Trotz der großen Konkurrenz, die dem Spiritus aus den immer mehr entstehenden elektrischen Überlandzentralen erwächst, nimmt der Verbrauch an solchem für Beleuchtungszwecke dank den Verbesserungen, die die Spiritusglühlampen in den letzten Jahren erfahren haben, immer noch bedeutend zu. Auch die chemische Industrie ist ein starker Abnehmer für Spiritus. Die Fabriken von Farbstoffen, Zwischenprodukten und pharmazeutischen Präparaten, Nitrocellulose- und Kunstseidefabriken benötigen davon große Mengen. Die Essigindustrie, die unter der Konkurrenz des Holzessigs sehr zu leiden hat und stark zurückgegangen ist, benötigt immer noch jährlich ca. 15 Mill. l Spiritus. Auch für medizinische Zwecke wird er sehr viel angewendet. In neuerer Zeit hegt das Spiritusgewerbe die Hoffnung, daß der Rückgang, den es in den letzten Jahrzehnten und speziell in den letzten Jahren infolge der enormen Steuererhöhung durch den Rückgang des Trinkverbrauchs erlitten hat, durch die Erhöhung des Verbrauchs für technische Zwecke wieder ausgeglichen wird, zumal auch die Regierung diesen wesentlich fördert. Vor allem setzt man große Hoffnungen darauf, daß die chemische Industrie inn in Zukunft immer mehr als Rohmaterial zur Herstellung ihrer Produkte benötige und so den Spiritus, der wegen seiner hohen Erzeugungskosten kaum exportiert werden kann, exportfähig mache.

**Literatur:** CARL WILHELM SCHMIDT, Die Branntweinbrennerei auf der höchsten Stufe der jetzigen Zeit. Posen-Leipzig 1809. — J. C. MUNTZ, Neuentdecktes Verfahren, die Gerste zum Branntweinbrennen zu benutzen. Neustadt a. d. Orla 1828. — J. C. MUNTZ, Anleitung zum Schnellbrennen des Gersten- und Kartoffelbranntweins. Berlin 1830. — LOUIS MICHEL, Gründliche Anweisung der Branntweinbrennerei nebst Vervollkommen der Hefebrennerei. Bay. M. P. Altona. Die Destillierkunst. Wien 1835. — J. E. L. THOMAS, Praktische Anleitung zum Branntweinbrennen. 2. Aufl. Berlin 1841. — FRIEDR. SCHWARZ, Heilmittel aus dem Gersten- und Kartoffelbranntwein. Berlin 1841. — C. GÖTTSCHEW, Das Weizen- und Gerstenbrennen des Branntweins. Berlin 1841. — SAMUEL, Oekonom. Reise des russischen Branntweins. Berlin 1847. — F. FROBIE, Lehrbuch der Branntweinbrennerei. Berlin 1850. — J. GLEICH, Der praktische Branntweinbrenner. Leipzig 1862. — C. FRIEDR. Anleitung zur Branntweinbrennerei. Joliquet 1863. — ARTH. V. KOPPEL, Handbuch des Alkoholbrennens. Berlin 1865. — PAUL BALLIG, Die Branntweinbrennerei. Treg 1865. — A. SCHOTT, Die Brannt-

weinbrennerei. Breslau 1870–1876. 1., 2. u. 3. Aufl. — H. HUSS, Der gesamte Brennereibetrieb. Berlin 1871. — AUGUST HAMILTON, Brennereierfahrungen. Leipzig 1873. — UDO SCHWARZWÄLLER, Lehrbuch der Spiritusfabrikation. Leipzig 1874. — UDO SCHWARZWÄLLER, Schule der praktischen Spiritusbrennerei. Hannover 1875. — I. GUMBINER, Katechismus der Spiritusfabrikation. Wien 1875. — ALOIS SCHÖNBERG, Populäres Handbuch der Spiritus- und Preßhefefabrikation. Wien 1875. — K. STAMMER, Der Weisse in der Branntweinbrennerei. Braunschweig 1876. — ERNST HORN, Neue Spiritusbrennerei. Weimar 1876. — E. FUCHS, Die Branntweinbrennerei. Berlin 1876. — C. V. NÄGELI, Die niederen Pilze. München 1876. — MAX MAERCKER, Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation. Berlin 1877. — MAERCKER-DILBRÜCK, Handbuch der Spiritusfabrikation. 1.–9. Aufl. Berlin 1877–1908. — P. BEHRENT u. M. MAERCKER, Gewährt die Dünnmaischung gegenüber der Dickmaischung einen erheblichen Vorteil durch die Erhöhung der Erträge? Berlin 1878. — DUJARDIN-BEAUMETZ, Recherches experimentales sur la puissance toxique de l'Alcool. Paris 1876. — FRIEDR. LARSEN, Tabellen zur Vorausbestimmung der Alkoholausbeute aus mit Hülsen gemengten Maischen. Riga 1880. — JOSEF BERSCH, Die Spiritusfabrikation und Preßheferebereitung. Berlin 1881. — JOSEF REIS, Bereitung der Brennereikunsthefe. Wien-Pest-Leipzig 1883. — E. GILBEK, Der rationelle praktische Branntweinbrenner oder die Spiritusfabrikation aus Kartoffeln und Getreide. Reval 1884. — H. LUNGE, MAYER, SCHULZE, Über die analytische Bestimmung und technische Beiseitigung des Fuselöls im Spirit. Bern 1884. — ADOLF WILFERT, Die Kartoffel- und Getreidebrennerei. Wien 1885. — HEINRICH BÖHM, Das Neueste und Interessanteste der gesamten Branntweinbrennereikunde. Berlin 1885. — ALFRED JÖRGENSEN, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. Berlin 1886–1898. — E. EIDHERR, Der chemisch-technische Betriebsleiter. Wien 1886. — LADISLAUS V. WAGNER, Handbuch der Spiritusfabrikation. Weimar 1888. — HERMANN BRIEMS, Die Rubenbrennerei. Wien 1888. — Kais. Normalaichungskommission, Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Spiritusmischungen. Berlin 1888. — EUGEN SELL, Über Branntwein, seine Darstellung und Beschaffenheit. Berlin 1888. — HUGO SCHULZ, Über Hefengifte. Bern 1888. — MELCHIOR STENGLEIN, Betriebsanleitung für Kornbranntweinbrennerei. Berlin 1890. — ALFRED KOCH, Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den Gärungsorganismen. Braunschweig-Leipzig 1890. — FRITSCH-GUILLEMIN, Traité de la Distillation. Paris 1890. — MELCHIOR STENGLEIN, Betriebsanleitung für Kartoffel-, Getreide- und Melassebrennerei. Berlin 1890. — MAX MAERCKER, Das Flußsäureverfahren in der Spiritusfabrikation. Berlin 1891. — ANTONIO DA PIAZ, Die Kognak- und Weinfabrikation. Wien 1891. — KARL WINDISCH, Über die Zusammensetzung der Trinkbranntweine. Berlin 1892. — KARL WINDISCH, Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehalts. Berlin 1893. — A. AUDIEN, Les Eaux de vie et la Fabrication du Cognac. Paris 1893. — E. HAUSBRAND, Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillationsapparate. Berlin 1893–1903. — FRANZI LAFAR, Technische Mykologie. Jena 1893. — J. A. NETTLETIN, The Manufacture of Spirit. London 1893. — HEINRICH WICHMANN, Neuere Hefe-reinzeuchtapparate. Wien 1894. — MAX DELBRÜCK, 25 Jahre Brennereibetrieb. Berlin 1894. — E. BARBET et G. ARACHEQUESNE, Manuel Théorique et Pratique des Fabricants d'Alcool et d'eaux de vie. Paris 1894. — PAUL LINDNER, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin 1895–1905. — KARL WINDISCH, Die Zusammensetzung des Kirschbranntweins. Berlin 1895. — MAX DELBRÜCK, Natürliche Hefe-reinzucht. Berlin 1895. — KARL STAMMER, Die Branntwein-industrie. Braunschweig 1895. — KARL WINDISCH, Die Zusammensetzung des Zwischenbranntweins. Berlin 1898. — D. MAX BÜCHELER, Leitfaden für den landwirtschaftlichen Brennereibetrieb. Braun-schweig 1898. — Alkoholermittlungsordnung. Berlin 1899, 1900. — SITNIKOFF u. ROMMEL, Vergleichende Untersuchungen über einige Amylomycesen. Berlin 1900. — J. DUJARDIN, Recherches retrospectives sur l'art de la Distillation. Paris 1900. — MAX MAERCKER, Anleitung zum Brennereibetrieb. Berlin 1900. — R. KUSSEROW, Der Brennereibetrieb. Berlin 1900. ALBERT KLOECKER, Die Gärungsorganismen. Stuttgart 1900. — EMIL BAUER, Verfahren zur Vergärung stärke-mehlhaltiger Materialien ohne Malzhefe und ohne Mikhsaurbildung. Raab 1900. — ALFRED JÖRGENSEN, Die Hefe in der Praxis. Berlin 1901. — M. BARSSIONN, Über die bakterientötende Wirkung des Alkohols und des Spir. sap. Berlin 1901. — W. CHRISTECH, Die Malzbereitung auf Horden in der Spiritusbrennerei. Krizanen 1901. — MAX DELBRÜCK, Die Lage des Brennereigewerbes. Berlin 1901. — Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten. Berlin 1901–1913. — ERNST LANGE, Der Zusammenschluß der deutschen Spiritusindustrie. Berlin 1901. — OSWALD RICHTER, Die Bedeutung der Reinkultur. Berlin 1901. — MAX DELBRÜCK, Hefe und Gärung. Berlin 1902. — K. FEHRMANN, Die Verwendung des Spiritus für technische Zwecke in Frankreich. Berlin 1902. — M. LINDET, L'éclairage et la chauffe par l'alcool. Paris 1902. — DELBRÜCK-SCHÖNFELD, System der natürlichen Hefe-reinzucht. Berlin 1903. — D. SIDERSKY, Les Usages industriels de l'alcool. Paris 1903. — ADOLF MAYER, Die Branntweingewinnung und Besteuerung. Tauberbischofsheim 1903. — O. ALMEIDA, Assucar et Alcohol na Bahia. Rio de Janeiro 1903. — Congrès des Ap-plications de l'Alcool dénaturé. Paris 1903. — DELBRÜCK-LANGE, Maerckers Brennereibetrieb. Berlin 1904. — DELBRÜCK-HEINZELMANN-LANGE, Regeln für einen geordneten Brennereibetrieb. Berlin 1904. — S. FEITLER, Die Gewinnung von Alkohol aus Holzabfällen. Wien 1904. — Be-richt über technische Arbeiten auf dem Gebiete der Branntweinsteuer. Befreiungs-ordnung. Berlin 1904–1906. — MELCHIOR STENGLEIN, 24stündige Hefeführung und 48stündige Gärfrist der Maischen in Kartoffel- und Getreidedickmaischbrennereien. Verfahren von Bücheler. Berlin 1904. — Tabellen mit dazu gehörigem Text über die chemische Kontrolle von fiskalischem Branntwein. Petersburg 1904. — N. WENDER, Die Verwertung des Spiritus für technische Zwecke. Wien-Leipzig 1904. — DELBRÜCK-SCHROTE, Hefe, Gärung und Fäulnis. Berlin 1904. — GEORG FOTH, Vergärung und Alkoholertrag der Kartoffelmätschen. Berlin 1905. — DELBRÜCK-WITTELSHÖFER, Regeln für einen geordneten Brennereibetrieb und Sicherstellung ihrer Anwendung. Berlin 1905. — P. BOISSONADE, La fabrication et le commerce des Eaux de vie Char-entoises. Angoulême 1905. — HASEK-LINDNER-KUES, Reinhefe und Reinzuchtsystem. Jena 1905. W. BEHREND, Spiritus contra Petroleum. Berlin 1906. — ALBERT KLOECKER, Die Gärungsorganismen

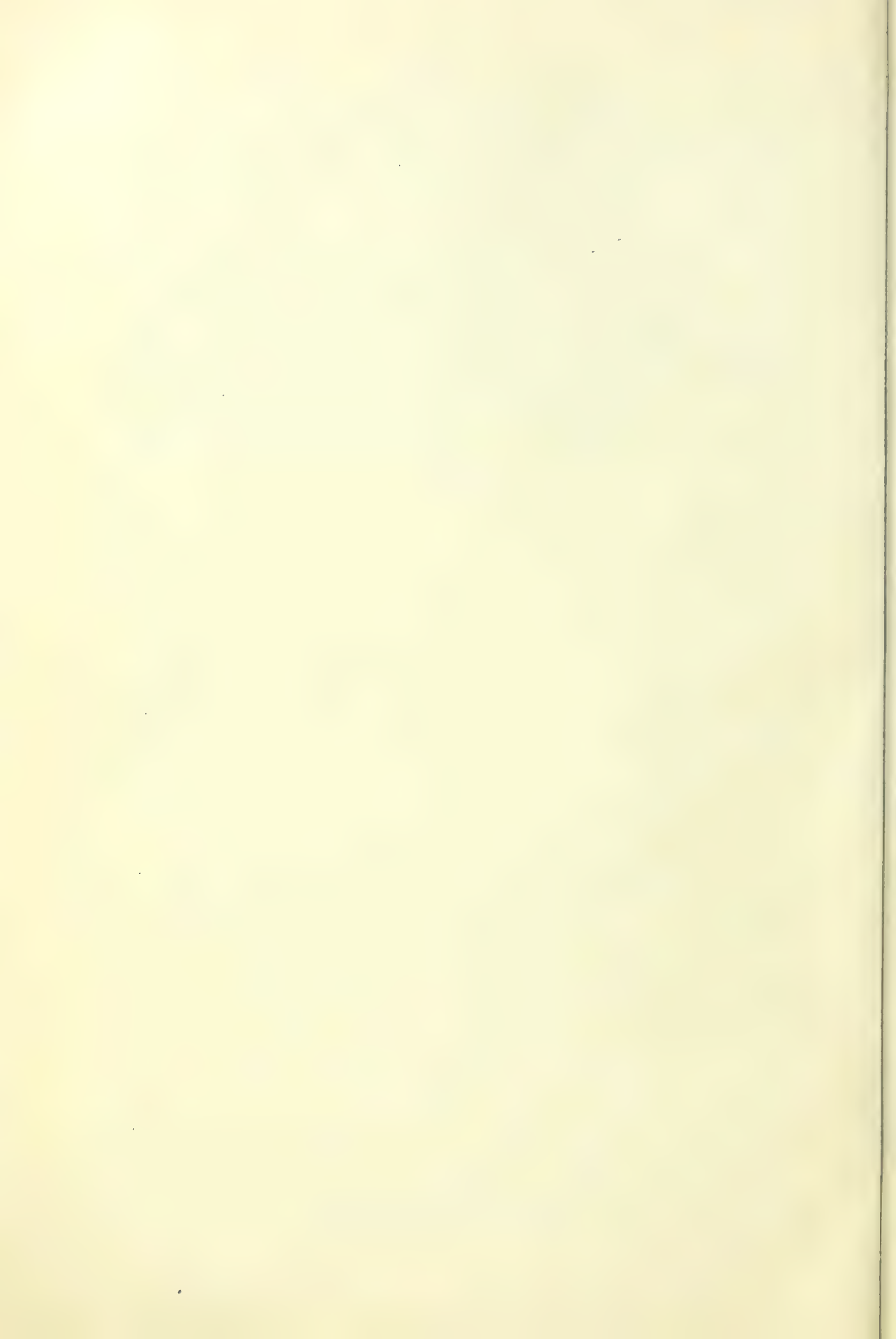
in der Theorie und Praxis der Alkoholgewerbe. Stuttgart 1906. — W. SEIFERT, Über die Veredelung des Gelfermentations. Kilmory, Leipzig 1906. — GEHLE, Die Gärung. Leipzig 1906. — LANGE, Die Gärung. Berlin 1906. — BUCHWALD u. BAKER, An Atlas of the Saccharomycetes. London 1907. — FRITZ HAYDUCK, Über die Bedeutung des Eiweißes im Hefeleben. Leipzig 1909. — HOFFMANN, Die Spirituosen. Stuttgart 1909. — F. O. KONIG, Die Gärung. Leipzig 1909. — LEHMANN, Gärung, Konservierung, Fermentation. Leipzig 1909. — ROSTK, Die Gärung. Leipzig 1909. — A. E. JONES, Hannover 1908. — MACHLICH, Leipzig 1909. — F. SCHNEIDER, Leipzig 1909. — W. HENNEBERG, Gärungs bakteriologisches Praktikum. Berlin 1909. — MASTBAUM, Eau de vie et alcools du Portugal. Coimbra 1909. — MAX RUBNER, Die Ernährungsphysiologie der Hefenzellen bei alkoholischer Gärung. Leipzig 1913.

## Zeitschriften.

Alkohol, Berlin. — Annales de la Brasserie et de la Distillerie, Paris. — Annales de l'institut Pasteur, Paris. — Branntweinbrenner, Der, Bunzlau. — Brennerleiterverbandswochenblatt, Berlin. — Brennereizeitung, Berlin. — Brennereizeitung, Österreichische, Czernowitz. — Bulletin de l'institut Pasteur, Paris. — Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten, Abt. II, Jena. — Destillateur und Liqueurfabrikant, Der, Leipzig. — Destillateurzeitung, Deutsche, Berlin. — Destillateur und Liqueurfabrikant, Leipzig. — Korrespondenz der Abt. f. Trinkbranntwein und Liqueurfabrikation am Inst. f. Gärungsgewebe, Berlin. — Mitteilungen für Kornbrennerei u. Preßhefefabrikation, Sachsenhausen i. M. — Mycologisches Centralblatt, Jena. — Pure Products, New York. — Spirituosenzeitung, Deutsche, Neustadt a. d. Haard. — Spirituosenzeitung, Osterr., Wien. — Spiritus- und Spirituosenrundschaу, Berlin. — Spiritusindustrie, Die, Budapest. — Zeitschrift für Gärungsphysiologie, Wien. — Zeitschrift f. Spiritusindustrie, Berlin. — Zeitung f. Spiritus- und Stärkeindustrie, München.

**Äthylamine** s. Alkylamine S. 260.

**Äthylanilin** s. Anilin S. 445.



# Sachregister zum I. Band.

## A.

Abanon 1.  
 Abdampfapparate 5.  
 Abdampfen 1.  
 Abdampfkessel 14.  
 Abfuhrmittel 605.  
 Abrastol 603.  
 Abscheider 25.  
 Abschwächer 29.  
 Absitzbecken 50.  
 Absitzbrunnen 50.  
 Absitztürme 50.  
 Absolute Temperatur 29.  
 Absorption 29.  
 Absorptionsapparate 32.  
 Absorptionskoeffizienten 30.  
 Abtreibeapparat 370.  
 Abwasser 32.  
 — Ableitung 66.  
 — aus Acetylanlagen 48.  
 — aus Beizereien 48.  
 — aus Bierbrauereien 44.  
 — aus Bleichereien 47.  
 — aus Blutlaugenfabriken 48.  
 — aus Braunkohlengruben 48.  
 — aus Braunkohlenschwelereien 48.  
 — aus Braunsteingruben 48.  
 — aus Brennerereien 45.  
 — aus Chlorkaliumfabriken 48.  
 — aus Chlorkalkfabriken 48.  
 — aus Drahtziehereien 48.  
 — aus Dynamitfabriken 48.  
 — aus Galleinsäurewerken 48.  
 — aus Gasfabriken 48.  
 — aus Gerbereien 39.  
 — aus Holzschliffabriken 45.  
 — aus Kaliwerken 48.  
 — aus Kokereien 48.  
 — aus Lederfabriken 39.  
 — aus Malzfabriken 44.  
 — aus Molkereien 45.  
 — aus Papierfabriken 46.  
 — aus Papierstofffabriken 45.  
 — aus Sauerkrautfabriken 45.

Abwasser aus Sodafabriken 48.  
 — aus Stärkefabriken 43.  
 — aus Steinkohlengasfabriken 48.  
 — aus Superphosphatfabriken 48.  
 — aus Tuchfabriken 47.  
 — aus Verzinkereien 48.  
 — aus Wollwäschereien 47.  
 — aus Wollwäschereien 47.  
 — aus Zellstofffabriken 45.  
 — aus Zuckerfabriken 40.  
 — Beseitigung der 64.  
 — chemische Untersuchung 73.  
 — Desinfektion 63.  
 — Fäulnis 79.  
 — gesetzliche Bestimmungen 87.  
 — mit anorganischen Stoffen 64.  
 — Schädlichkeit 84.  
 — Schlammverbrennung 63.  
 — städtische 33.  
 — Untersuchung 72, 81.  
 — Untersuchungsergebnisse 83.  
 — von Schlachthöfen 38.  
 Abwasserreinigung 49.  
 — biologische 52, 57.  
 — chemische 51.  
 — Fettgewinnung 61.  
 — in Fischteichen 56.  
 — mechanische 50.  
 — Schlammabseitung 60.  
 — Schlammverbrennung 63.  
 — Schlammvergasung 63.  
 Acagin 139.  
 Acenaphthen 92, 93, 461, 467.  
 Acenaphthenchinon 92, 93.  
 Acenaphthenon 92.  
 Acenaphthensulfosäure 92.  
 Acenaphthylen 92, 93.  
 Acerdol 93.  
 Acetal 96, 97, 689, 738.  
 Acetaldehyd 93, 188, 424, 738.  
 Acetale 96, 98.

Acetamid 97, 113.  
 Acetannin 98.  
 Acetanilid 97, 162, 268, 440, 441, 532, 589.  
 Acetarsanitsaures Natrium 584.  
 Acetatcelluloid 126.  
 Acetatfilm 117.  
 Acetatkunstseide 121.  
 Acetatoxyl 98.  
 Acetessiganilid 100, 101, 410.  
 Acetessigester 98, 446, 467, 530.  
 — Azoderivate 100.  
 — Kondensationsprodukte 101.  
 Acetessigsäureamid 100.  
 Acetessigsäureanilid, Azoderivate 100.  
 Acetessigtoluid 100.  
 Acetessigxylylid 100.  
 Acetin 101, 162.  
 Acetinblau 102.  
 Acetindulin 102.  
 Acetobromglykose 560.  
 Acetocaustin 102.  
 Acetochlorhydrin 124.  
 Acetodichlorhydrin 124.  
 Acetollacke 117.  
 Aceton 100, 102, 595.  
 Acetonal 113.  
 Acetonal-Hämorrhoidalzäpfchen 113.  
 Aceton, Anwendung 110.  
 Acetonbisulfit 111.  
 Acetonchloroform 111.  
 113, 433.  
 Acetonchloroform-Salicylsäureester 113.  
 Acetonhydrosulfit 111.  
 Acetonitril 113.  
 Acetonöle 110.  
 Aceton, Reinherstellung 109.  
 — Untersuchung 111.  
 Acetophenon 113.  
 Acetopurpurin 8B 114.  
 Acetopyrin 114.  
 Acetosol 147.  
 Acetozon 114.  
 Acetphenyldiamin 441.  
 Acettoluid 114.  
 Acetylaminooacetphenetidin 634.  
 Acetylaminooanthrachinon 163, 475, 477, 481.  
 Acetylaminooazotoluol 360.

Acetylaminophenol 98.  
 Acetylaminophenolsalicylsäureester 599.  
 Acetylaminophenylarsinsäure 607.  
 Acetylcellulose 357.  
 — Abscheidung 123.  
 — acetonlöslich 124.  
 — Darstellung 118, 121.  
 — Lösung 123.  
 Acetylcellulosen 114.  
 — Anwendungsgebiet 126.  
 — chloroformlöslich 120.  
 — in der Elektrotechnik 128.  
 Acetylcellulose, Verarbeitung 125.  
 Acetylchlorid 97, 161.  
 Acetylen 94, 130, 144, 637.  
 — Analyse 140.  
 Acetylenapparate 134, 135, 136, 137.  
 Acetylen, Bildungsweisen 131.  
 Acetylenblau 142.  
 Acetylenbrenner 138.  
 Acetylenchloride 142.  
 Acetylen, Gesetze 142.  
 Acetylenglühlicht 138.  
 Acetylen, Herstellung 133.  
 Acetylenlösung 141.  
 Acetylen, Metallverbindungen 132.  
 — Oxydation 132.  
 — Reaktionen 132.  
 — Reinigung 139.  
 Acetylen-tetrachlorid 123, 126, 142, 149, 150.  
 Acetylen, Verwendung 140.  
 Acetylesther 424.  
 Acetylglycerin 101.  
 Acetyl-H-Säure 358.  
 Acetylieren 150, 161.  
 Acetylphenolphthalein 533.  
 Acetylsalicylsäure 114, 150, 359, 600, 634.  
 Acetylsalicylsäureäthylester 151.  
 Acetylsalicylsäurementhyl-ester 151.  
 Acetylsalicylsäurephenyl-ester 151.  
 Acetysal 151.  
 Achibromin 151.

- Achijodin 151.  
 Achillein 228.  
 Achroodextrin 765.  
 Acidol 151.  
 Acidolblau 153.  
 Acidolbraun 153.  
 Acidolchromblau 152.  
 Acidolchrombraun 152.  
 Acidolchromfarbstoffe 151.  
 Acidolchromgelb 152, 216, 467.  
 Acidolchromrot 152.  
 Acidolchromschwarz 153.  
 Acidolfarbstoffe 153.  
 Acidolgrün 153.  
 Acidolpepsin 154.  
 Acidolrot 154.  
 Acidolschwarz 154.  
 Acidoltuchrot 154.  
 Acidolviolett 154.  
 Acidum asepticum 622.  
 -- aseptinicum 622.  
 Acidylaminoanthrachinone 495.  
 Acitrin 154.  
 Acoin 155, 595.  
 Acoin-Öl 155.  
 Aconin 156.  
 Aconitin 155, 229, 235.  
 Aconitsäure 658.  
 -- phenetidid 534.  
 Acopyrin 114.  
 Acridin 157, 461, 467.  
 Acridinbraun 160.  
 Acridine 268.  
 Acridin-Farbstoffe 158.  
 Acridingelb 159, 160.  
 Acridingoldgelb 160.  
 Acridinorange 159, 160, 161.  
 Acridinrot 160.  
 Acridinscharlach 161.  
 Acridonanthrachinone 495.  
 Acrolein 161.  
 Acrylaldehyd 161.  
 Actinolith 608.  
 Actinophor 161.  
 Actol 161.  
 Acylacetessigester 100.  
 Acylieren 161.  
 Acylsulfoanilide 268.  
 Adalin 165, 590, 606.  
 Adamon 165.  
 Adenin 227, 233.  
 Adhäsionsfette 165.  
 Adilol 166.  
 Adipinsäure 658.  
 Adorin 166.  
 Adralgin 166.  
 -- chirurgicum' 166.  
 -- dentale 166.  
 Adrenalin 166, 596.  
 Adsorption 166.  
 Adural 108.  
 Aescochininin 168.  
 Aether s. Äther.  
 Affinitätskonstante 168.  
 Afridol 169.  
 Afridolseife 169.  
 Agalmagrün 169.  
 Agalmaschwarz 169.  
 Agano 256.  
 Agar-Agar 170.  
 Agarizin 787.  
 Agathin 170.  
 Agavefaser 170.  
 Agaven 660, 720.  
 Agobilin 170.  
 Agurin 171.  
 Aichmetall 171.  
 Airol 171, 601.  
 Ajacol 635.  
 Akkumulatoren 171.  
 Akmegelb 187.  
 Akremninseife 187.  
 Alaninquecksilber 187.  
 Alaun 295.  
 Alaune 187, 298.  
 Alaunentwicklungsverfahren 210.  
 Alaunerde 296, 298.  
 Alaunerze 295.  
 Alaune, Verwendung 300.  
 Alaun, gebrannter 300.  
 Alaunindustrie 295, 297.  
 Alaun, kubischer 296.  
 Alaunmehl 299.  
 Alaun, römischer 296.  
 Alaunschiefer 295, 296, 298.  
 Alaunsiedereien 295.  
 Alaunstein 295, 296, 298.  
 Albacide 187.  
 Albargin 187, 590, 603.  
 Albin 187.  
 Alboferrin 187.  
 Albulactin 187.  
 Albumin 188.  
 Albuminpapier 188.  
 Albumosenseifen 188.  
 Alcarnose 188.  
 Alcho 188.  
 Alcuonta 188.  
 Aldehyd 97, 689, 787.  
 Aldehydammoniak 95.  
 Aldehyde 100, 188, 357, 748.  
 Aldehydgrün 96.  
 Aldehydharz 95.  
 Aldoform 189.  
 Aldogen 189.  
 Aldol 93, 95.  
 Aleptontabletten 189.  
 Aleudrin 189.  
 Aleuronat 189.  
 Alexipon 151, 189.  
 Alfa 189.  
 Alfenid 189.  
 Alformin 189.  
 Alfrutta 259.  
 Algarobilla 189.  
 Algarotpulver 521.  
 Alginsäure 189.  
 Alginolide 189.  
 Algolblau 190, 494, 495.  
 Algolbordeaux 190, 494.  
 Algolbraun 191, 478, 495.  
 Algolbrillantorange 191.  
 Algolbrillantrot 191.  
 Algolbrillantviolett 191.  
 Algolfarben 164, 190, 494.  
 Algoldgelb 191, 494, 495.  
 Algoldgrau 192, 478, 495.  
 Algoldgrün 192, 494.  
 Algoldkorinth 192, 495.  
 Algolorange 192, 478, 494.  
 Algolive 192, 478, 495.  
 Algolrosa 192, 495.  
 Algolrot 192, 477, 494, 495.  
 Algolscharlach 193.  
 Algoldviolett 193.  
 Alizarin 193, 213, 216, 218, 221, 461, 479, 480, 482, 486, 487, 488, 497.  
 Alizarinastrol 212, 478, 493.  
 Alizarinazoblau 220.  
 Alizarinazoviolett 220.  
 Alizarinblau 206, 212, 215, 216, 217, 488.  
 Alizarinblauschwarz 212, 219, 492.  
 Alizarinbordeaux 213, 214, 220, 483, 489.  
 Alizarinbraun 213, 466, 482, 497.  
 Alizarinbrillantgrün 213, 215.  
 Alizarinbuntfärberei 209.  
 Alizarincardinal 213, 216.  
 Alizarinchinolin 212, 216.  
 Alizarinchromschwarz 214.  
 Alizarincölestol 214.  
 Alizarincyanin 483, 490.  
 Alizarincyanine 206, 214.  
 Alizarincyaningrün 207, 214, 478, 492, 493.  
 Alizarincyaninschwarz 214.  
 Alizarincyanol 214, 215.  
 Alizarincyanole 207.  
 Alizarincyanolviolett R 215.  
 Alizarin, Darstellung 195.  
 Alizarindirektblau 215.  
 Alizarindirektfarbstoffe 215.  
 Alizarindirektgrün 215, 493.  
 Alizarindirektviolett 215, 493.  
 Alizarindunkelblau 215.  
 Alizarindunkelgrün 215.  
 Alizarinechtschwarz 215.  
 Alizarinemeraldol 215.  
 Alizarinextrablau 202.  
 Alizarinfärberei 205.  
 -- auf Baumwolle 207.  
 -- auf Seide 211.  
 -- auf Wolle 210.  
 Alizarinfarbstoffe 486.  
 Alizarinfuchsin 215.  
 Alizarinmarineblau 218.  
 Alizarinmarron 206, 218.  
 Alizarinorange 206, 218, 488.  
 Alizarinpulver 218.  
 Alizarinpurpurin 218.  
 Alizarinreinblau 218, 493.  
 Alizarinrosa 208.  
 Alizarinrot 218, 488.  
 Alizarinrotdruck 304.  
 Alizarinrotstich 482.  
 Alizarinrubinol 219.  
 Alizaringelb 206, 215, 216, 440, 441, 467.  
 Alizaringelbstich 203, 471.  
 Alizaringeraniol 216.  
 Alizarinranat 213, 216.  
 Alizaringrau 216.  
 Alizaringrün 216, 217, 489.  
 Alizarinheliotrop 217.  
 Alizarinindigo 217, 463.  
 Alizarinindigblau 217, 489.  
 Alizarinirisol 217, 478, 492.  
 Alizarinsaphirol 219, 492.  
 Alizarinsaphirole 207, 482.  
 Alizarinschwarz 206, 219, 488.  
 Alizarinspritzblau 220.  
 Alizarinspritzgrün 220.  
 Alizarinspritzviolett 220.  
 Alizarinsulfosäure 195, 218, 479.  
 Alizarinuranol 220, 493.  
 Alizarinviolett 215.  
 Alizarinviridin 220, 492.  
 Alkaliazurin 220.  
 Alkaliblau 220.  
 Alkalibordeaux 220.  
 Alkalibraun 220.  
 Alkalibrillantblau 220.  
 Alkalicatechin 221.  
 Alkalichlorid-Elektrolyse 220.  
 Alkaliechtgrün 220.  
 Alkaliechtrot 220.  
 Alkaligelb 220.  
 Alkaligrün 221.  
 Alkalineubraun 221.  
 Alkaliorange 221.  
 Alkalipurpurrot 221.  
 Alkalirosa 221.  
 Alkalirot 221.  
 Alkalirubin 221.  
 Alkalischmelzen 221.  
 Alkalischwarz 222.  
 Alkaliviolett 222, 223.  
 Alkaloide 223, 594.  
 -- Eigenschaften 225.  
 -- Einteilung 229, 238.  
 -- Entstehung 236.  
 -- Fällungsreagenzien 226.  
 -- Farbenreagenzien 226.  
 -- Identifizierung 226.  
 -- Konstitution 226.  
 -- Nachweis 226.  
 Vorkommen 224.  
 Alkaloidgewinnung 241.  
 -- Methoden 242.  
 Wirtschaftliches 253.  
 Alkarsin 580.  
 Alkasal 254.

- Alkohol 636**; siehe auch Athylalkohol, Spiritus, Sprit.  
- absoluter 639  
- äthylen 636  
- aus Holzabfällen 721.  
- aus Stärke 661.  
- aus Sulfitalgen 721, 723.  
- aus Torf 721, 723.  
- Besteuerung 784, 788.  
- Bestimmung 638, 641.  
- Betriebsaufgabe 785.  
- Bildungsweisen 637.
- Alkohole 254, 261.**
- Alkohol, Destillieren 741.**  
- Eigenschaften 638.  
- Eingangszoll 786.  
- Entwässerung 637, 738.  
- Erzeugung 789.  
- Fraktionierung 637, 738.
- Alkoholfreie Blütenöle 255.**  
- Getränke 255.  
- Getränke aus Malz 257.  
- Getränke aus Milch 257.  
- Moste 255.
- Alkoholfreier Burgunder 257.**  
- Champagner 256.  
- Gravensteiner 256.
- Alkoholfreies Bier 255, 257.**
- Alkoholfreie Weine 255.**
- Alkohol, Geschichtliches 639.**  
- Literatur 793.
- Alkohol-Meßapparat 753.**
- Alkohol, Nachweis 638.**
- Alkoholometrie 558, 772.**
- Alkohol, Raffinieren 738.**  
- Statistisches 788.  
- technische Erzeugung 661.  
- Trinkverbrauch 790.  
- Verbrauchsabgabe 785.  
- Vergällung 787.  
- Vergütungen 786.  
- Verunreinigungen 639.  
- Wirtschaftliches 792.
- Alkylacetessigester 98, 100.**
- Alkylamine 259.**
- Alkylaminoanthrachinone 475.**
- Alkylaniline 261.**
- Alkylanilinsulfosäuren 443.**
- Alkylobromide 267.**
- Alkylhaloide 261.**
- Alkylieren 261**  
- Alkylierungsmittel 261.  
- Darstellung 262.
- Alkylierung von Sauerstoffverbindungen 264**
- Alkyljodide 267.**
- Alikoxyphenylguanidine 155.**
- Alkylschwefelsäuren 261, 262.**
- Alkylschwefelsäure Salze 261.**
- Alkyltetrahydrochinolin-sulfat 589.**
- Allagit 268.**
- Allantoin 231, 232.**
- Allophansäure 269.**
- Allosan 269, 590, 603.**
- Allylalkohol 269.**
- Allylbromid 269.**
- Allyljodid 269.**
- Almatein 269.**
- Aloë 270, 605.**
- Aloehanf 170.**
- Alpaka 270.**
- Alpakawolle 270.**
- Alpako 270.**
- Alphanolblau 270**
- Alphanolschwarz 270.**
- Alphol 270.**
- Alphyblaeschwarz 270**
- Alsol 270.**
- Alstonin 229.**
- Altenzucker 570.**
- Aluminate 301.**
- Aluminium 271, 288.**  
- aceticotartaricum 270.  
- amalgamiertes 285.  
- Analyse 282.
- Aluminiumbronze 287, 288.**
- Aluminiumcakes 323.**
- Aluminiumcarbid 287, 288.**
- Aluminiumcarbonat 188.**
- Aluminiumchlorat 456.**
- Aluminiumchlorid 302.**
- Aluminium, Drücken 283.**  
- Eigenschaften 271.  
- elektrolytische Darstellung 273, 276.
- Aluminiumfabriken 285.**
- Aluminiumferrosilicium 287.**
- Aluminiumfluorid 274, 277, 302, 303, 305.**
- Aluminiumformat 355.**
- Aluminium, Gießen 283.**
- Aluminiumhaltige Bronze 287.**
- Aluminium, Historisches 272.**
- Aluminiumhydroxyd 304.**
- Aluminium - Kaliumacetat 254**
- Aluminium-Kaliumsulfat 254.**
- Aluminiumlegierungen 284.**
- Aluminium, Literatur 286.**  
- Löten 283.
- Aluminiummagnesiumsilicat 530.**
- Aluminium, Mattieren 284.**  
- Messing 287
- Aluminiumnatriumacetat 113.**
- Aluminiumnitrat 304.**
- Aluminiumnitrid 287, 382.**  
- Eigenschaften 292.
- Aluminiumoxalat 304.**
- Aluminiumoxyd 304, 305, 635.**
- Aluminiumoxydhydrat 305.**  
- Eigenschaften 320.
- Aluminiumoxydfuorid 274.**
- Aluminium, Prägen 283.**  
- Pressen 283.  
- Produktion 285.  
- Reinigen 284.
- Aluminiumrhodanid 321.**
- Aluminiumsalicylat 254.**
- Aluminium, Schmelzen 283.**  
- Schmelzflusselektrolyse 274.  
- Schmieden 283.
- Aluminiumsilicat 537.**
- Aluminium, Statistik 285.**
- Aluminiumsubacetat 113.**
- Aluminiumsulfat 296, 297, 303, 321.**  
- Anwendung 324.  
- Eigenschaften 324.  
- Enteisung 322.  
- Statistisches 325.
- Aluminiumsulfid 274.**
- Aluminium, Treiben 283.**
- Aluminium, Verarbeiten 283.**
- Aluminiumverbindungen 295.**
- Aluminium, Verbrauch 286.**  
- Verschönern 283.  
- Verunreinigungen 282.  
- Verwendung 284.  
- Walzen 283.  
- Ziehen 283.
- Aluminium - Zinklegierung 326.**
- Aluminothermie 326.**
- Alumnol 340.**
- Alundum 340.**  
- Verwendung 342.
- Alunit 295.**
- Alypin 342, 596.**
- Alypinnitrat 343.**
- Amalgame 343.**
- Amaranth 343.**
- Amaxmetall 343.**
- Ambroid 343.**
- Ambroid-Verfahren 343.**
- Ambroin 343.**
- Ameisensäure 169, 343, 424, 446, 695.**  
- Analyse 355.
- Ameisensäureether 356.**
- Ameisensäureäthylester 356, 636.**
- Ameisensäure, Darstellung 353.**  
- Eigenschaften 344
- Ameisensäureester 141**
- Ameisensäurefabrik 343.**
- Ameisensäureglycerid 343.**
- Ameisensäureglycerinäther 356.**
- Ameisensäureglycerinesäure 356.**
- Ameisensäuremethylester 357.**
- Ameisensäure, Verdünnung 355.**
- Amenyl 357.**
- Amethystviolett 358.**
- Amiant 603.**
- Amido - siehe auch Amidonitril 102.**
- Amidoazoschwarz 358.**
- Amidoblaue 358.**
- Amidobrillantrot 358.**
- Amidofebrin 358.**
- Amidogallaminblau 358.**
- Amidogelb 358**
- Amidonaphtholrot 358.**
- Amidonaphtholschwarz 358.**
- Amidopyrin 358.**
- Amidosäureschwarz 358**
- Amidoschwarz 359.**
- Amidoschwarzgrün 359.**
- Amidoverbindungen s. Aminoverbindungen 359.**
- Amigrin 359.**
- Amine 109, 359.**
- Aminoacetanilid 353.**
- Aminoacetessiganilid 101.**
- Aminochin 588.**
- Aminoacetphenetidid 634.**
- Aminoalizarin 212, 213, 216, 218.**
- Aminoanthracene 463.**
- Aminoanthrachinon 101, 164, 191, 192, 470, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 484, 493, 494, 576.**
- Aminoanthrachinonsulfosaure 214, 477, 479.**
- Aminoarylarinsäure 581.**
- Aminoathanolbrenzcatechin 109.**
- Aminoazobenzoldisulfosaure 360.**
- Aminoazobenzolsulfosaure 360.**
- Aminoazotoluol 154, 360.**
- Aminobenzoessäure 432.**
- Aminobenzoësäurechloräthylester 432.**
- Aminobenzoësäurechloräthylester 432.**
- Aminobenzoësäureester 432.**
- Aminobenzoësäureglycerid 432.**

- Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol 596.  
 Aminobromanthrachinon 477, 494.  
 Aminobromoxanthrachinon 190.  
 Aminobromtoluidoanthrachinonsulfosäure 493.  
 Aminochlorbenzolsulfosäure 443.  
 Aminodimethylanilin 159, 160, 445.  
 Aminodiphenylamin 446, 457.  
 Aminoditolyacridin 159.  
 Aminoessigsäure 360.  
 Aminoflavopurpurin 219.  
 Aminoform 359.  
 Aminogenblau **360**.  
 Aminogenviolett **360**.  
 Aminoisocrotonsäure-ester 100.  
 Aminomethoxyanthrachinon 190.  
 Aminomethylanthrachinon 486.  
 Aminomethylnaphthacridin 159.  
 Aminomethyltoluidoanthrachinonsulfosäure 493.  
 Aminonaphtholäther 270.  
 Aminonaphtholdisulfosäure 169, 466.  
 Aminonaphtholsulfosäure 216, 222, 360, 465, 466.  
 Aminooxvanthrachinon 192, 479, 490, 491.  
 Aminoxybenzoesäuremethylester 590, 597.  
 Aminoxyisobuttersäure 602, 635.  
 Aminoxyphenylarsinsäure 587.  
 Aminophenol 260, 360, 446, 457, 593.  
 Aminophenolarsenoxyd 585.  
 Aminophenoläthyläther 163.  
 Aminophenolsulfosäure 467, 497.  
 Aminophenylarsenoxyd 581.  
 Aminophenylarsinsäure 581, 583, 585, 607.  
 Aminophenylpurpurinsulfosäure 492.  
 Aminophenyltrimethylammonsalze 267.  
 Aminopurpurin 218.  
 Aminosalicylsäure 468.  
 Aminosalicylsäureazobenzophthylamin 153.  
 Aminosalicylsäureazobenzophthylaminsulfosäure 468.  
 Aminosäuren 224, 239, 425.  
 Aminotolidobromanthrachinon 475.  
 Aminschwarz **360**.  
 Aminschwarzgrün **360**.  
 Ammoniak 169, 292, **360**, 462.  
 Ammoniakalaun 298, 300.  
 Ammoniak aus den Elementen 382.  
 – aus Luft 363.  
 – aus Melasseschlempe 364.  
 – aus Nitriden 382.  
 – aus Steinkohle 362.  
 – aus Torf 363.  
 – Eigenschaften 362.  
 Ammoniakgewinnung, Statistik 419.  
 Ammoniak, Rohstoffe 361.  
 Ammoniak soda 391.  
 Ammoniak synthese, Aktivatoren 388.  
 – Apparatur 388.  
 – Reaktionsgifte 390.  
 – Versuchsanlage 387.  
 Ammoniak, synthetisches 382.  
 Ammoniakverbindungen, Rentabilität 414.  
 Ammoniak, verdichtetes 380.  
 Ammoniakverfahren, Überträger 384.  
 Ammoniak, verflüssigtes 375.  
 – Vorkommen 361.  
 Ammonite 391.  
 Ammoniumacetat 97.  
 Ammoniumcarbamat 397.  
 Ammoniumcarbonat 360, 396.  
 – Statistik 421.  
 Ammoniumchlorid 392.  
 Ammoniumfluorid 398.  
 Ammoniumnitrat 295, 399.  
 – Eigenschaften 402.  
 Ammoniumphosphat 403.  
 Ammoniumsulfat 295, 361, 403.  
 – aus Gasen 408.  
 – aus Gaswasser 403.  
 – aus Kokereigasen 409.  
 – Eigenschaften 414.  
 – Statistik 419.  
 Ammoniumsulfid 411.  
 Ammoniumtetrathionat 413.  
 Ammoniumthiosulfat 413, 414.  
 Ammoniumverbindungen **392**.  
 Ammonsalze 294.  
 Amphibolasbest 608.  
 Amphotropin **421**, 601.  
 Amplosia 257.  
 Amygdalin **421**.  
 Amygdophenin **422**.  
 Amylacetat **422**, 429, 431.  
 Amylalkohol **422**, 426, 431, 432, 605, 689, 738.  
 – Eigenschaften 428, 429.  
 Amylalkohole, Trennung 428.  
 Amylalkohol, Nachweis 429.  
 – tertiär 589.  
 – Vorkommen 428.  
 Amyläther 264, **431**.  
 Amylamin 427.  
 Amylchloride 428.  
 Amylenhydrat **432**, 534, 589, 605.  
 Amylenol **432**.  
 Amylester 424, 429.  
 Amyljodid 431.  
 Amylnitrit 429, 431, **432**.  
 Amylocellulose 657.  
 Amylodextrin 765.  
 Amyloform **432**, 601.  
 Amyloid **432**.  
 Amylopektin 643.  
 Amylose 643.  
 Amyloverfahren 710.  
 Amyloxyd 431.  
 Amylschwefelsäuren 428.  
 Amylum s. auch Stärke **432**.  
 Analgen **432**.  
 Analgesin 530.  
 Anämin **432**, 564.  
 Anämosemilch **432**.  
 Anästhesin **432**, 590, 597.  
 Anästhin **433**.  
 Anästhol **433**.  
 Anästhyl **433**.  
 Ancocit **433**.  
 Anesin 433.  
 Aneson **433**.  
 Anethol **433**, 460.  
 Anetholdibromid 433.  
 Anetholnitrosochlorid 433.  
 Anhydride **434**.  
 Anhydromethylencitronensäures Hexamethylentetramin 601.  
 Anil 435.  
 Anilide 446.  
 Anilidoanthrachinon 473.  
 Anilidoanthrachinoncarbonsäure 477.  
 Anilin 102, 148, 161, 162, 170, 212, 214, 219, 223, 266, 268, 358, 359, **435**, 447, 486, 492, 493, 584, 604.  
 Anilinblau 220.  
 Anilinchlorhydrat 439.  
 Anilindampfschwarz **436**.  
 Anilin, Darstellung 435.  
 Destillation 437.  
 – Eigenschaften 438.  
 Anilingrau **447**.  
 Anilin, Nachweis 439.  
 Anilinsalz 439.  
 Anilinscharlach **447**.  
 Anilinschwarz **447**.  
 – Anwendung 450.  
 – auf gemischten Fasern 458.  
 Anilinschwarz auf Halbwolle 458.  
 – auf Halbwolle 458.  
 – auf Kunstseide 459.  
 – auf Stückware 455.  
 – auf tierischen Fasern 458.  
 – auf Wolle 458.  
 Anilinschwarzfärberei 452.  
 Anilinschwarz, Formel 448.  
 Anilinschwarzgruppe 450.  
 Anilinschwarz in Kattundruck 457.  
 Anilinschwarzlack 451.  
 Anilinschwarzsulfosäure 451.  
 Anilinschwarz, unvergrünlich 449.  
 Anilinsulfosäure 442.  
 Anilinviolett **459**.  
 Anilin, Wirkung 439.  
 Wirtschaftliches 446.  
 Anionen **459**.  
 – komplexe 459.  
 Anisaldehyd 433, **460**.  
 Anisaldoxim 460.  
 Anisette 434.  
 Anisidin 460, 600.  
 Anisol 264.  
 Anisöl 433, 460.  
 Anisothobromin **460**.  
 Anissaure 434.  
 Anisylmethylacrylsäure 433.  
 Annalin **460**.  
 Annidalin 564.  
 Anoden 175.  
 Anodynin 530.  
 Anogon **460**.  
 Anstrichfarben 460.  
 Anthion 460.  
 Anthracen 193, **460**, 467, 471, 486, 487.  
 Anthracenblau 206, **465**, 480, 491.  
 Anthracenblauschwarz **465**.  
 Anthracenbraun 206, **466**, 488.  
 Anthracenchromatblau 466.  
 Anthracenchromatbraun 466.  
 Anthracenchromatgrün 466.  
 Anthracenchromatfarbstoffe **466**.  
 Anthracenchromatgrau 466.  
 Anthracenchromblau **466**.  
 Anthracenchrombraun 466.  
 Anthracenchromfarbstoffe 207, **466**.  
 Anthracenchromrot 466.  
 Anthracenchromschwarz 466.  
 Anthracenchromviolett 467.

- Anthracendisulfosäuren 463.  
 Anthracendunkelblau 467.  
 Anthracenfarbstoffe 486.  
 Anthracengelb 101, 467.  
 Anthracenhydrüre 467.  
 Anthracenöl 92, 467.  
 Anthracenorange 468.  
 Anthracen-Pikrat 463.  
 Anthracen, Preis 465.  
 — Reinigung 196, 462.  
 Anthracenrot 468.  
 Anthracensäureblau 468.  
 Anthracensäurebraun 468.  
 Anthracensäurefarbstoffe 468.  
 Anthracensäureschwarz 468.  
 Anthracensulfosäure 463, 469, 479.  
 Anthracenuse 468.  
 Anthrachinon 197, 463, 468, 480, 483, 487, 490.  
 Anthrachinonaldehyd 486.  
 Anthrachinonanthrathemethylpyridonamin 192.  
 Anthrachinonblau 486, 493.  
 Anthrachinonblaugrün 486.  
 Anthrachinoncarbonsäurechlorid 484.  
 Anthrachinoncarbonsäuren 484.  
 Anthrachinoncarboylaminooanthrachinon 484.  
 Anthrachinondicarbonsäure 485.  
 Anthrachinondisulfide 191.  
 Anthrachinondisulfosäure 200, 202, 470, 471, 472, 475, 479, 481, 482, 487, 488.  
 Anthrachinon, Eigenschaften 469.  
 Anthrachinonfarbstoffe 486.  
 Anthrachinongrün 486, 493.  
 Anthrachinon mercaptane 191, 469, 483.  
 Anthrachinonnaphthacridon 484.  
 Anthrachinonschwarz 496.  
 Anthrachinonsulfosäure 200, 221, 222, 463, 472, 474, 476, 478, 481, 487, 495.  
 Anthrachinonsulfosäurechlorid 470.  
 Anthrachinonsulfosäuren 486.  
 Anthrachinonthioxanthone 485.  
 Anthrachinonviolett 496.  
 Anthrachromatbordeaux 496.  
 Anthrachromatbraun 496.  
 Anthrachromatfarbstoffe 496.  
 Anthrachromatgrau 496.  
 Anthrachromatolivebraun 496.  
 Anthrachromblauschwarz 496.  
 Anthrachrombordeaux 496.  
 Anthrachrombraun 496.  
 Anthrachromfarben 496.  
 Anthrachromgrün 496.  
 Anthrachromrot 496.  
 Anthrachromschwarz 496.  
 Anthrachromviolett 496.  
 Anthrachryson 214, 483, 491.  
 Anthracyanin 496.  
 Anthracyaninbraun 496.  
 Anthracyaningrau 496.  
 Anthracyaningrün 496.  
 Anthracyaninviolett 496.  
 Anthracylchromblau 496.  
 Anthracylchrombraun 497.  
 Anthracylchromgrün 497.  
 Anthracylfarbstoffe 496.  
 Anthracylgelb 497.  
 Anthracylgelbbraun 497.  
 Anthracylorange 497.  
 Anthracylrot 497.  
 Anthradichinone 490.  
 Anthraflavinsäure 203, 471, 482.  
 Anthraflavon 486, 494, 497.  
 Anthragallol 213, 480, 482, 497.  
 Anthramin 463.  
 Anthranilsäure 267, 477.  
 Anthranilsäurederivate 233.  
 Anthranilsäuremethylester 233.  
 Anthranol 469.  
 Anthranolblau 497.  
 Anthranolbordeaux 497.  
 Anthranolbraun 497.  
 Anthranolfarbstoffe 497.  
 Anthranolgelb 497.  
 Anthranolgelbbraun 497.  
 Anthranolgrau 497.  
 Anthranolorange 497.  
 Anthranolrot 497.  
 Anthranolschwarz 497.  
 Anthrapurpurin 203, 471, 482, 487, 488, 497.  
 Anthrapurpurinsulfosäure 218.  
 Anthrapyridon 475, 493.  
 Anthrarobin 497.  
 Anthrarubinöl 497.  
 Anthrarufin 219, 487, 488.  
 Anthrasol 497.  
 Anthrazit 498.  
 Anthrazitschwarz 498.  
 Anthrimide 497.  
 Antiarthrin 498.  
 Antibenzinpyrin 498.  
 Antiberiberin 499.  
 Anuchlor 499.  
 Antielektron 499.  
 Antiebrin 499, 530.  
 Antiormin 499.  
 Antifrikationsmetall 499.  
 Antileprol 499.  
 Antiluettin 499.  
 Antimeristem 499.  
 Antimon 500.  
 Antimonammoniumfluorid 523.  
 Antimon, Bestimmung 502.  
 Antimonblüte 501.  
 Antimonbutter 521.  
 Antimon, CHATILLONverfahren 507.  
 Antimonchlorid 528.  
 — basisch 521.  
 Antimonchlorür 503.  
 Antimon, Darstellung 514.  
 Antimondoppelfluoride 523.  
 Antimon, Eigenschaften 500.  
 — elektrolytische Darstellung 517.  
 Antimonfluorid - Alkalisulfat 523.  
 Antimonfluorid - Ammoniumsulfat 522.  
 Antimonfluorid - Doppelsalze 522.  
 Antimonfluoride 522.  
 Antimonfluorid - Kaliumsulfat 523.  
 Antimonfluorid - Natriumfluorid 523.  
 Antimon, Geschichtliches 500.  
 — Gewinnung 503.  
 Antimonglanz 501.  
 Verarbeit. 505.  
 Antimonglas 525.  
 Antimon, HERREN-SCHMIDT-Prozeß 508.  
 Antimonigsäureanhydrid 524.  
 Antimonigsäures Calcium 527.  
 Antimonit 501.  
 Antimonium crudum 503.  
 Antimon, Modifikationen 500.  
 — Niederschlagsverfahren 505.  
 Antimonnitrat 524.  
 Antimonoxalat 523.  
 Antimonoxyd 503.  
 — Reduktion 510.  
 Antimonoxysulfid 528.  
 Antimonpentachlorid 523.  
 Antimonpentasulfid 523.  
 Antimonpentasulfid - Ammoniumsulfat 523.  
 Antimon, Produktionsländer 519.  
 — Raffination 515.  
 — RASSE-COURBET-Prozeß 509.  
 — Röstreduktionsverfahren 505, 506.  
 Antimonsäure 525.  
 Antimonsaures Antimonoxyd 506, 525.  
 — Blei 526.  
 Antimonsesquioxyd 524.  
 Antimon, Statistisches 518.  
 Antimonsulfat 523.  
 Antimonsulfid 523.  
 — amorph 527.  
 Antimonsulfide 526.  
 Antimontetroxyd 502, 525.  
 Antimontrichlorid 521.  
 Antimontrifluorid 522.  
 Antimontrioxyd 522, 524.  
 Antimontrisulfid 502, 526.  
 Antimonverbindungen 520.  
 Antimon, verflüchtigende Röstung 507.  
 — Verwendung 518.  
 — Vorkommen 501.  
 Antimonzinnober 528.  
 Antinonin 529.  
 Antinosin 530.  
 Antiperiostin 530.  
 Antiphlogistine 530.  
 Antipyonin 530.  
 Antipyretica 592.  
 Antipyreticum 530.  
 Antipyrin 101, 530, 589, 635.  
 Antipyrinsalicylat 592.  
 Antipyrinum acetylosalicylicum 114.  
 Antirheumol 531.  
 Antiseptin 532.  
 Antiseptica 599.  
 Antiseptische Mittel 532.  
 Antispasmin 532.  
 Antithermin 532.  
 Antithyreoidin 532.  
 Antitussin 532.  
 Antivaricol 532.  
 Anusol-Suppositorien 532.  
 Argin 533.  
 Argyle 533.  
 Aperitol 533.  
 Apfelin 530.  
 Apfelmehl 530.  
 Apfel 530.  
 Apfelsäure 530, 533.  
 Apfelmehl 530.  
 Aphthisin 534.  
 Apocynin 534.  
 Apocynin 534.  
 Apocynin 534.  
 Apocynin 534.  
 Apocynin 534.

- Aponal **534**.  
 Apparat 537.  
 Appretkocher 538.  
 Appretur **534**.  
 Appreturarbeiten 535.  
 Appreturbrechmaschine 550.  
 Appretur, mechanische Hilfsmittel 540.  
 Appreturmittel, chemische 535.  
 Appretur, spezielle 551.  
 — Verdickungsmittel 536.  
 Appreturvorrichtungen 539.  
 Aqua Zeozoni **555**.  
 Aquarellfarben 556.  
 Äquimolekular **556**.  
 Äquivalentgewicht **556**.  
 Arabinsäure **556**, 645, 658.  
 Arachisöl 556.  
 Aräometer **556**.  
 — Teilungen 557.  
 Araroba 559.  
 Arbeit **559**.  
 Arbutin **560**.  
 Arecaindin 226, 228, 229, 231, **560**, 561, 562.  
 Arecain 560.  
 Arecolin 225, 228, 231, 241, **560**, 562.  
 Arecolinbromhydrat 561.  
 Arekanüsse 560.  
 Arekapalme 560.  
 Argaldin **562**.  
 Argatoxyl 562, 584.  
 Argental 562.  
 Argentin **562**, 603.  
 Argentan 562.  
 Argentarsyl 583.  
 Argent francais **562**.  
 Argentine **562**.  
 Argentol **563**.  
 Argent-Ruolz 562.  
 Argentum, kolloidale 583.  
 — lacticum 161.  
 Arginin 224.  
 Argon **563**.  
 Argonin **563**, 590, 603.  
 Arguzoid 563.  
 Argyrol **563**, 603.  
 Argyralith 563.  
 Arhovin **563**.  
 Aristochin **563**, 589, 594.  
 Aristol **564**, 601.  
 Arkometall 564.  
 Arnika 564.  
 Aroform **564**.  
 Arrak 564, 717.  
 Arrakbrennerei 735, 736.  
 Arrakessenz 357.  
 Arrakfabrikation 717.  
 Arrhenal 564, 580, 583.  
 Arrowroot 564.  
 Arsacetin 564, 584, 607.  
 Arsan 564.  
 Arsanämin **564**.  
 Arsanilat 583.  
 Arsanilsäure 581, 583, 584.  
 Arsen **564**.  
 — Bestimmung 566.  
 Arsen-Blei **587**.  
 Arsenblende 577.  
 Arsen-Blutan **587**.  
 Arsenchloride 565.  
 Arsendisulfid 565, 577.  
 Arseneisen 566.  
 Arsenferratin 587.  
 Arsenferritose 587.  
 Arsen, Fundstätten 566.  
 — gediegenes 566.  
 Arsen Glas, gelbes 578.  
 — rotes 577.  
 — weißes 570, 572.  
 Arsen, graues 567.  
 — haematose 587.  
 — Herstellung 567.  
 — Historisches 565.  
 Arsenige Säure 169, 570.  
 — Oxydation 575.  
 — Reinigung 570, 571.  
 Arsenigsäureanhydrid 583.  
 Arsenik 570, 580, 587.  
 Arsenikalien 566.  
 Arsenikalkies 566, 570.  
 Arsenik aus Elektrolyt-laugen 573.  
 — aus Fuchsinrückständen 573.  
 Arsenikkies 570.  
 Arsenik, weißer 570.  
 Arsenkies 566.  
 Arsen, kolloidales 564.  
 Arsen-Metaferrin **587**.  
 Arsen-Metaferrose 587.  
 Arsenmetall 565.  
 Arsenmineralien 566.  
 Arsen, Modifikationen 564.  
 Arsenogen **587**.  
 Arsenophenole 607.  
 Arsenophenylglycin 582, 585, 607.  
 Arsenophenylglykokoll-natrium 585.  
 Arsenopyrit 566.  
 Arsenoxyde 570.  
 Arsenpentasulfid 577.  
 Arsen-Peptoman **587**.  
 Arsen-Phosphor-Eiweiß 588.  
 Arsenpräparate 607.  
 Arsenproben 566.  
 Arsen-Regenerin 587.  
 Arsen, Reinigung 569.  
 Arsenrubin 577.  
 Arsensäure 169, 476, 490, 565, 575, 576, 584, 587.  
 Arsensäureanilid 580, 607.  
 Arsensulfide 577.  
 Arsen-trichlorid 569.  
 Arsen-triferrin 587.  
 Arsen-triferrol 587.  
 Arsen-trioxyd 169, 564, 565, 570, 574.  
 Arsen-trisulfid 565, 578.  
 Arsenverbindungen, aliphatische 582.  
 — anorganische 569.  
 — aromatische 583.  
 Arsenverbindungen or-ganische **580**.  
 — Statistik 579.  
 Arsen, Vorkommen 566.  
 Arsenwasserstoff 565.  
 Arsine 580.  
 Arsinsäuren 580.  
 Arsoferrin **587**.  
 Arsojodin **587**.  
 Arsyodile 583, 587.  
 Arsylin **588**.  
 Arsynal 583.  
 Arterenol **588**.  
 Arylaminoanthrachinone 475, 477, 492.  
 Arylidoanthrachinone 492.  
 Arylidomethylan-thra-pyridon 219.  
 Arylidomethylan-thra-pyridonsulfosäuren 493.  
 Arylschwefelsäureester 262.  
 Arylsulfosäure 164.  
 Arylsulfosäurealkylester 261.  
 Arzneimittel, synthe-tische **588**.  
 Asaprol **608**.  
 Asbest **608**.  
 — Aufbereitung 611.  
 — blauer 609.  
 Asbestbauplatten 618.  
 Asbest, Förderung 609.  
 — Geschichtliches 610.  
 Asbestic 610.  
 Asbest-Isolierkompositio-nen 621.  
 Asbestmatratzen 617.  
 Asbestmörtel 621.  
 Asbestpackungen 617.  
 Asbestpapier 618.  
 Asbestpappen 617.  
 Asbest, Poliermittel 621.  
 — Putzmittel 621.  
 — Reinigungsmittel 621.  
 — russischer 609.  
 Asbestschiefer 618.  
 Asbestspinnerei 614.  
 Asbest, Statistisches 621.  
 Asbestzementschiefer 618, 619.  
 Asbest, Zusammenset-zung 610.  
 Äscochinin **168**.  
 Asepsin 532.  
 Aseptinsäure **622**.  
 Aseptol **622**.  
 Asferrin 622.  
 Asferryl **622**.  
 Ashberrium-Metall 622.  
 Ashberry-Metall 622.  
 Asiphyl 584.  
 Asparagin 224, 533, **622**, 658.  
 Asparagin-Quecksilber 623.  
 Asphalt **623**.  
 — Bitumengehalt 631.  
 Asphaltdachlacke 630.  
 Asphalt, Dehnbarkeit 632.  
 — Eigenschaften 625, 626.  
 Asphaltmakadam 628.  
 Asphaltmastix 627.  
 Asphaltmaterialien, Prü-fung 631.  
 Asphalt, Penetration 632.  
 — Produktion 633.  
 — Schmelzpunkt 632.  
 — Schwefelbestimmung 633.  
 — Ursprungbestimmung 632.  
 — Verwendung 626.  
 — Vorkommen 623.  
 — Zerreibfestigkeit 632.  
 — Zusammensetzung 625.  
 Asphodillwurzeln 660, 720.  
 Aspidospermin 229.  
 Aspiratoren 634.  
 Aspirin 150, 589, 600, 634.  
 Aspirin-Calcium 600.  
 Aspirin, löslich 151.  
 Aspirin-Natrium 600.  
 Aspirochyl 584.  
 Aspirophen **634**.  
 Asquirrol **634**.  
 Assoziation **634**.  
 Astacingelb **634**.  
 Astacinorange **634**.  
 Astacinrot **634**.  
 Asterol **634**.  
 Astrolin **635**.  
 Asurol 602, **635**.  
 Asyphil 635.  
 Äthacol **635**.  
 Äthan **635**.  
 Äthanal 93.  
 Äthanol 254, 636.  
 Äther 261, 433, 588, **636**, 788.  
 — acetylalicyclis 151.  
 — orthoformicicus 636.  
 Ätherische Öle 636.  
 Ätherprozeß 264.  
 Äthol **636**.  
 Äthon **636**.  
 Äthoxyacetanilid 589.  
 Äthoxybenzoylaminochi-nolin 432.  
 Äthrin **636**.  
 Äthrole **636**.  
 Äthylacetanilid 98.  
 Äthylal 96.  
 Äthylalzarinsaphirol 492.  
 Äthylalkohol 93, 261, 445, **636**, 738; siehe auch Alkohol, Spiritus, Sprit.  
 — Destillierapparate 642.  
 — Rohmaterialien 642.  
 Äthylameisensäureäther 636.  
 Äthylamin 113, 259, 261.  
 Äthylamine 260, 793.  
 Äthylanilin 445, 795.  
 Äthylbarbitursäure 268.  
 Äthylbenzylanilin 443, 445.  
 Äthylbromid 261, 265.  
 Äthylchlorid 261, 433.



- Britishgum 537.  
 Brixener Grün 574.  
 Bromaceneaphthen 92.  
 Bromacetanilid 98, 532.  
 Bromalbacid 187, 603.  
 Bromaminoanthrachinon 475, 477.  
 Bromaminoanthrachinonsulfosäure 477.  
 Bromanthrachinoncarbonsäure 484.  
 Bromäthyl 788.  
 Brombernsteinsäure 533.  
 Bromdiäthylacetcarbamid 606.  
 Bromdiäthylacetylchlorid 165.  
 Bromdiäthylacetylharnstoff 165.  
 Bromdiäthylacetylthioharnstoff 165.  
 Bromdiäthylacetylurethan 165.  
 Bromipin 603.  
 Bromismus 603.  
 Bromisovalerianylharnstoff 606.  
 Bromisovalerylglykolyharnstoff 151.  
 Brommethylaminoanthrachinon 478.  
 Brommethylanthrapyridon 475, 497.  
 Bromoform 788.  
 Brompropionsäureester 433.  
 Bromsilbergelatine 787.  
 Bromsilberkollodium 787.  
 Bromural 590, 606.  
 Brucin 233, 252.  
 Buchweizen 655, 703.  
 Buckskin 553.  
 Bürstenabstrichmaschine 543.  
 Buttersäure 424.  
 Buttersäureäthylester 738.  
 Butylalkohol 424, 431, 689, 738.  
 Butylcellulose 121.  
 Butylenglykol 95.  
 Butyrum antimonii 521.
- C.**
- Cactus opuntia 660, 720.  
 CADETSche Flüssigkeit 590, 582.  
 Calcinierofen 308.  
 Calcium 331.  
 Calciumacetat 104.  
 — Destillation 105.  
 Calciumaluminat 301.  
 Calciumbutyrat 105.  
 Calciumcarbid 133.  
 Calciumcyanamid 382.  
 Calciumformiat 105, 355.  
 Calciumpropionat 105.  
 Calciumsilicid 331.  
 Calciumsulfantimoniat 529.  
 Calciumsuperphosphat 403.  
 Calmopyrin 600.  
 Calorie 559.  
 Campechehanf 170.  
 Campher 165, 787.  
 Campherersatzmittel 125.  
 Camphersäure 421.  
 Camphersaures Hexamethylentetramin 601.  
 Camphersurrogate 111.  
 Canadin 228, 235.  
 Canelle 158.  
 Canevas 551.  
 Capasbest 609.  
 Caprinsäure 424.  
 Capronsäure 424.  
 Caprylaldehyd 188.  
 Capsulae guajacoli 534.  
 Carbaminsäureamylester 534.  
 Carbaminsäuresantalolester 603.  
 Carbazol 461, 463, 467.  
 Carbolium 467.  
 Carbolsäure 600.  
 Carbonatoren 310.  
 Carbonisieren 302, 542, 543.  
 Carnin 228.  
 Carpain 235.  
 Caseinsilber 563.  
 Casimirin 228.  
 Cäsiumalaun 300.  
 Cassieblütenöl 460.  
 Catalysol 139.  
 Cellitfilm 126.  
 Cellon 118, 126.  
 Cellonlacke 118, 124.  
 Cellonverfahren 118.  
 Celluloid 98, 422.  
 — schwer brennbar 126.  
 — schwer entflammbar 115.  
 — unbrennbar 118.  
 Cellulose 432, 658, 660, 721.  
 Celluloseacetat 537.  
 Celluloseacetate 114.  
 — acetonlöslich 120.  
 Celluloseameisensäureester 161.  
 Cellulosefettsäureester 102, 121.  
 Celluloseformiate 356.  
 Cellulosehydroacetate 117, 120, 122.  
 Cellulosetetraacetat 11.  
 Cellulosetriacetate 117, 119, 122.  
 Cerdioxyd 161.  
 Ceritmetalle 331.  
 Cernitrid 390.  
 Cervantit 503.  
 Champagnermilch 258.  
 Champagnerweiße 257.  
 Charente-Brantwein 721.  
 Chassis 539.  
 CHATILLON-Verfahren 507.  
 Chaulmoograöl 499.  
 Chelidonin 229, 235.  
 Chemotherapie 607.  
 Chinaalkaloide 228, 232, 234, 241, 242, 244.  
 China-Clay 537, 618.  
 Chinagelb 578.  
 Chinaldinäthyljodid 267.  
 Chinalizarin 213, 483, 489.  
 Chinamylin 593.  
 Chinasäure 590, 604.  
 Chinäthylin 593.  
 Chinidin 234, 244, 246.  
 Chinin 223, 226, 229, 234, 242, 244, 245, 531, 563, 588, 593.  
 Chininäthylkohlsäureester 589, 593.  
 Chinincarbonat 563.  
 Chininglykolsäureester 594.  
 Chininkohlsäureester 589.  
 Chininsalze 245.  
 Chininum aesculinicum neutrale 168.  
 Chinizarin 214, 217, 480, 481, 490, 492.  
 Chinizarinhydrür 492.  
 Chinolin 223, 228, 247.  
 Chinolinäthyljodid 267.  
 Chinolinderivate 234, 576.  
 Chinoline 101, 267.  
 Chinolinmethyljodid 267.  
 Chinolinsynthese 488.  
 Chinosol 600.  
 Chinosolsilber 563.  
 Chinpropylin 593.  
 Chinucidin 228.  
 Chinucidinderivate 232.  
 Chloracetaminoanthrachinon 475, 477.  
 Chloracetobrenzcatechin 588, 596.  
 Chloraceton 595.  
 Chloracetylchlorid 149.  
 Chloracetylguajacol 162.  
 Chloralalkoholat 125.  
 Chloralbacid 187.  
 Chloralhydrat 125, 588, 605, 787.  
 Chloralhydratamylenhydrat 605.  
 Chloralhydratantipyridin 605.  
 Chloralhydraturethan 605.  
 Chloralum 302.  
 Chloraminoanthrachinon 477.  
 Chloraminoanthrachinonsulfosäure 477.  
 Chlorammonium, Stastik; siehe auch Salmiak 421.  
 Chloraniline 439.  
 Chloranilinsulfosäure 443.  
 Chloranthrachinon 192, 470, 471, 472, 476, 477, 478, 483.  
 Chloranthrachinoncarbonsäure 484, 485, 486.  
 Chloranthrachinone 475, 476.  
 Chlorarsenobehenolsäure 583.  
 Chloräthyl 787, 788.  
 Chlorbenzol 472.  
 Chlorbenzolbenzoesäure 472.  
 Chlorbenzolsulfosäure 443.  
 Chlorbernsteinsäure 533.  
 Chlordiazophenolsulfosäure 100.  
 Chloressigester 148.  
 Chloressigsäure 169.  
 Chlorkalk 139, 189, 667.  
 Chlorkresol 532.  
 Chlormethylanthrachinon 444, 485.  
 Chlornitranilin 440.  
 Chlornitroanthrachinon 470.  
 Chlornitrobenzol 265, 440.  
 Chloroform 111, 433, 588, 788.  
 Chlorphenol 481.  
 Chlorsilbergelatine 787.  
 Chlorsilberkollodium 787.  
 Chlorsulfonsäuren 120.  
 Chlortoluol 484.  
 Cholin 223, 227, 230, 241, 560, 658.  
 Chondroitinschwefelsaures Natrium 532.  
 Chrom 329, 330, 332.  
 Chromalaun 300.  
 Chromate 139.  
 Chromcarbid 332.  
 Chromformiat 355.  
 Chromlauge, Regeneration 198.  
 Chrommanganin 334.  
 Chrommolybdän 333.  
 Chrommolybdänstähle 333.  
 Chromotropsäure 222.  
 Chromsäure 139.  
 Chromstähle 333.  
 Chrysanilin 158.  
 Chrysarobin 604.  
 Chrysarobintetraacetat 605.  
 Chrysazin 482, 483.  
 Chrysen 461, 467.  
 Chrysopenin 265.  
 Chrysotil 609.  
 Cinchamidin 234.  
 Cinchonidin 234, 244, 246.  
 Cinchonin 223, 234, 244, 246.  
 Cinchoninsäureäthylester 154.  
 Cinchotin 234.  
 Cinnamylcocain 232.  
 Citracinsäure 658.  
 Citronensaft 257.  
 Citronensäure 534, 592, 603, 645, 658.

- Citrylidenacetessigester 100.  
 Clariss 259.  
 Clevesäure 468.  
 Coating 553.  
 Cocaalkaloide 228, 247.  
 Cocain 226, 228, 229, 232, 247, 590, 594.  
 — thymolsulfosaures 166.  
 Codein 228, 229, 235, 248, 249, 265, 589, 597.  
 Codeinmethylobromid 266.  
 Coffein 223, 226, 227, 229, 232, 233, 239, 268, 531, 540, 542, 599.  
 Colchicin 224, 226, 227, 229, 235.  
 Collargol 602.  
 Columba-Echtscharlach 114.  
 Cörulein 207.  
 Conchinin 244, 246.  
 Conessin 235.  
 Congoorange 265.  
 Congorubin 221.  
 Conhydrin 227, 231.  
 Conicein 231.  
 Coniferin 658.  
 Coniin 223, 225, 227, 229, 231.  
 Cordit 111.  
 Corubin 340.  
 Corybulbin 227, 235.  
 Corydalin 229, 235.  
 Corydalisalkaloide 225.  
 Cotarnin 598.  
 Counbar 657.  
 Croisé 552.  
 Crude Asbestos 110.  
 Cumarine 101, 533.  
 Cuminaldehyd 188.  
 Cuprein 226, 227, 234, 593.  
 Cusparin 229.  
 Cyananthrachinon 484.  
 Cyananthren 494.  
 Cyananthrol 493.  
 Cyanessigsäure 599.  
 Cyankalium 113.  
 Cyansäure 269.  
 Cyanwasserstoff 595.  
 Cyclopentanolester 124.  
 Cynoctonin 156.  
 Cytisin 235.
- D.**
- Dachpappe 629.  
 Damascenin 224, 226, 227, 228, 233.  
 Damast 553.  
 Dampfdestillierapparat 737.  
 Dampftöler 27.  
 Dampfeheizapparate 10.  
 Dampfschwarz 451.  
 Dampfüberhitzer 108.  
 Dampfwasserabscheider 27.
- DANIELL-Element 172.  
 Dari 655.  
 Darmmalz 667, 672, 703.  
 Datteln 660, 720.  
 Daturin 250.  
 Deciäthrole 636.  
 Deckgrün 574.  
 Dekatieren 554.  
 Dekatur 550.  
 Dekaturpeife 550.  
 Denaturierungsmittel 113, 787.  
 Dephlegmation 727.  
 Dephlegmatoren 728, 729, 747.  
 Dericinsalbe 636.  
 Dermatol 599, 601.  
 Desinfektionsmittel 161, 599.  
 Desintegratoren 626.  
 Desoxydationsmittel 334.  
 Destillation 724.  
 Destillationsapparat 437.  
 Destillierapparat 741, 743.  
 — nach GUILLAUME 741, 743.  
 — nach ILLGES 730, 732, 733.  
 — nach PISTORIUS 726.  
 — nach SAVALLE 727.  
 Destillierapparate 8, 724.  
 Destillierblase 367.  
 Destillier-Rektifizier-Apparate 744, 745.  
 DEVILLE-Ofen 342.  
 Dextrin 161, 643, 662, 752.  
 Dextrine 537.  
 Dextrose 644, 722.  
 Diacetonalkohol 124.  
 Diacetylaminoozotoluol 360.  
 Diacetylthrapurpurin 605.  
 Diacetylglycerin 101.  
 Diacetylmorphin 589, 597.  
 Diagonalschermaschine 543.  
 Dialkylaminophenole 442.  
 Dialkylaminsulfosäure 260.  
 Dialkylaniline 442.  
 Dialkylsulfate 262.  
 Dialkyltoluolsulfonamide 260.  
 Diamant 431, 454.  
 Diamingoldgelb 266.  
 Diaminoacridinchlormenthylat 159.  
 Diaminoanthrachinon 190, 471, 476, 477, 478, 484.  
 Diaminoanthrachrysondisulfosäure 214.  
 Diaminoanthrarufin 491.  
 Diaminoanthrarufindisulfosäure 219, 492.  
 Diaminoanthrarufinsulfosäure 492.  
 Diaminoarsenobenzol 581.  
 Diaminoarylsäuren 585.  
 Diaminodiarylsäuren 581.  
 Diaminodimethylacridin 160.  
 Diaminodimethylhydroacridin 160.  
 Diaminodioxyanthrachinon 491.  
 Diaminodiphenylarsinsäure 584.  
 Diaminoditolylphenylmethan 153.  
 Diaminoscharlach 265.  
 Dianilschwarz 454.  
 Dianisylphenetylguanidinchlorhydrat 595.  
 Dianisylthioharnstoff 155.  
 Dianthracen 4.  
 Dianthrachinoncarboylaminoanthrachinon 478.  
 Dianthrachinonimine 478.  
 Dianthrachinonylimin 192, 472, 478.  
 Dianthrimide 494.  
 Diaryldoanthrachinone 493.  
 Diaspor 305.  
 Diastase 651, 662, 682, 765.  
 Diäthoxyäthendiphenylamidin 595.  
 Diäthylacetylharnstoff 165.  
 Diäthylamin 259, 260, 261, 445, 596.  
 Diäthylanilin 153, 260, 358, 445.  
 Diäthylanilinsulfosäure 442.  
 Diäthylbarbitursäure 268, 606, s. auch Veronal und Diäthylmalonylharnstoff.  
 Diäthylbromacetamid 263.  
 Diäthylendiamin 604.  
 Diäthylhydantoin 165.  
 Diäthylmalonäther 263.  
 Diäthylmalonylharnstoff 549, 606, s. auch Diäthylbarbitursäure und Veronal.  
 Diäthylmorphin 538.  
 Diäthylphenylendiamin 358.  
 Diäthylsulfat 263.  
 Diäthyltoluolamin 605; s. auch Trional.  
 Diäthylsulfonmethyläthylmethan 605; s. auch Trional.  
 Diäthylsulfonmethylmethan 605; s. auch Trional.  
 Diäthylsulfonmethylmethan 605; s. auch Trional.  
 Diazoanthrachinone 472.
- Diazobenzoldisulfosäure 100.  
 Diazobenzolsulfosäure 100, 442.  
 Diazodehydrothioto-luidin 100.  
 Diazodehydrothioto-lidinsulfosäure 100.  
 Diazodehydrothioxyldin 100.  
 Diazodehydrothioxyldin-sulfosäure 100.  
 Diazokresolsulfosäure 100.  
 Diazomethan 261.  
 Diazophenolsulfosäure 100.  
 Diazophenyltrimethyl-amin 100.  
 Diazoprimulin 100.  
 Diazosulfosalicylsäure 100.  
 Dibenzoyldiaminoanthrachinon 190, 191, 192.  
 Dibenzoyldiaminodiaminoanthrachinonimid 192.  
 Dibenzoyldiaminoanthrachinon 191.  
 Dibromanthracen 193.  
 Dibromanthrachinon 193, 487.  
 Dibromindanthren 476.  
 Dibromisatinchlorid 217.  
 Dibrommethylanthracen 217.  
 Dibromzimtsäure 165.  
 Dibromzimtsäurebornylester 165.  
 Dicentrin 235.  
 Dichininkohlensäureester 563, 594.  
 Dichloracetanilid 98.  
 Dichloraceton 342, 596.  
 Dichloracetylchlorid 149.  
 Dichloracetylen 147.  
 Dichloranilin 439.  
 Dichloranthracen 471.  
 Dichloranthracendisamin 172.  
 Dichloranthrachinon 190, 471, 472, 473, 474.  
 Dichloräthyläther 95.  
 Dichloräthylen 146, 149.  
 Dichlorbenzol 95.  
 Dichlordiaminoanthrachinon 192.  
 Dichlordiaminoindanthren 192.  
 Dichlorisopropylalkoholcarbaminsulfosäure 100.  
 Dichlorphthalsäure 100.  
 Dichloranthrachinone 472.

Diffuseure 712.  
 Diffusionsbatterien 712.  
 Dinitrodiphenyl 533.  
 Diformin 500.  
 Digestoren 722.  
 Dihydrogenanthrachinone 472.  
 Dihydroxylaminanthrachinon 491.  
 Dijodphenolsulfosaure 601.  
 Dijodtaririnsäure 603.  
 Dijodthymol 601.  
 Dimethoxyanthrachinon 492.  
 Dimethoxydianthrachinoyldiaminoanthrachinon 190.  
 Dimethoxystilben 434.  
 Dimethylacetat 97.  
 Dimethylamin 227, 259, 260, 261, 445.  
 Dimethylaminoantipyrin 592.  
 Dimethylaminobenzaldehyd 586.  
 Dimethylaminobenzoylpentanol 595.  
 Dimethylaminodioxynitrosopyrimidin 599.  
 Dimethylaminodioxypyrimidin 599.  
 Dimethylaminophenol 444.  
 Dimethylanilin 266, 442, 443, 444.  
 Dimethylanilinsulfosäure 442.  
 Dimethylarsenoxyd 580, 582.  
 Dimethylarsinsäure 580.  
 Dimethyläthylcarbinol 432.  
 Dimethyldiaminodioxypyrimidin 599.  
 Dimethylglyoxim 101.  
 Dimethylharnstoff 599.  
 Dimethylindanthren 190.  
 Dimethylnitrilanilin 266.  
 Dimethylsulfat 113, 119, 159, 262, 263, 266, 444.  
 Dimethylxanthine 599.  
 Dinitranilin 441.  
 Dinitroanthrachinon 465, 473, 474, 479, 480, 481, 483, 491, 492, 493, 495, 496.  
 Dinitroanthrachinofindisulfosäure 219.  
 Dinitrochlorbenzol 441, 446.  
 Dinitrochryzindisulfosäuren 491.  
 Dinitrodiphenylamin 440, 446.  
 Dinitrodiphenylaminindisulfosäure 169.  
 Dinitroresolkalium 529.  
 Dinitronaphthalin 212.  
 Dinitrooxaniliddisulfosäure 440.

Dinitrooxydiphenylamin 446.  
 Dinitrophenol 165.  
 Dionin 589.  
 Dioxyanthrachinon 193, 219, 481, 482, 487.  
 Dioxyanthranol 497.  
 Dioxybenzoesäure 483.  
 Dioxybenzoylbenzoesäure 482.  
 Dioxydiaminoarsenobenzol 582, 607.  
 Dioxydiaminoarsenobenzoldichlorhydrat 585.  
 Dioxydiaminoarsenobenzol-formaldehydsulfoxylsaures Natrium 586.  
 Dioxyindanthren 190, 494.  
 Dioxymethylcumarin 467.  
 Dioxymethylcumarindibromid 101, 467.  
 Dioxy-naphthalindisulfosäure 222.  
 Dioxy-naphthochinon 212.  
 Dioxynitroanthrachinon 218.  
 Diphenyl 467.  
 Diphenylamin 445, 446, 563.  
 Diphenylaminorange 446.  
 Diphenylaminschwartzbase 457.  
 Diphenylblau 446.  
 Diphenylcarbonat 563.  
 Diphenylphenylendiamin 498.  
 Diphenylquecksilber 634.  
 Diphenylschwarz 458.  
 Diphenylschwarzöl 458.  
 Diplosal 599.  
 Dissousgas 141.  
 Disulfonäthyl dimethylmethan 589, 605; siehe auch Sulfonal.  
 Dithymoldijodid 564.  
 Ditoluidioanthrachinon 472, 492.  
 Diuretin 589, 599.  
 Doktor 539.  
 Domingohanf 170.  
 DONATHS Naturmost 256.  
 Doppelflokrempel 614.  
 Doppelraummaschine 545.  
 Dormiol 605.  
 Drehöfen 290.  
 Dreikörperverdampfapparat 317.  
 Druckformen 126.  
 Dublieröfen 571.  
 Duktillometer 632.  
 Düngemittel 403.  
 Dünnschichtverdampfer 20.  
 Duotal 600.  
 Duraluminium 284.  
 Düsenmischer 11.  
 Dyne 559.

E.

Echtorange 443.  
 Edelbranntweine 659.  
 Edelgase 563.  
 Edisonakkumulator 180.  
 Edisonzelle 181.  
 Effekt 559.  
 Eicheln 656, 708.  
 Eigon 603.  
 Einbadfärbeschwarz 453.  
 Einbadschwarz 451.  
 Einbadverfahren 211.  
 Eindampfen 1.  
 Eindampfstürme 4.  
 Einsprengmaschine 547.  
 Einspritzkondensatoren 19.  
 Eisen 329, 389.  
 Eisenammoniakalaun 298, 587.  
 Eisencarbid 332.  
 Eisenkakodylat 583.  
 Eisen-Nickelsammler 180.  
 Eisenoxychlorid 139.  
 Eisenoxydsaccharat 432.  
 Eisenpräparate 604.  
 Eisenthionat 413.  
 Eislebener Grün 574.  
 Eisstein 303.  
 Eiweiß 601, 603, 658.  
 Eiweißstoffe 241.  
 Eiweiß, Zerfallsprodukte 239.  
 Ekgonin 594.  
 Elarson 583.  
 Elektroden 277.  
 Elektrodenplatten 787.  
 Elektrolyte 459.  
 Elektrorubin 340.  
 Elemente, Verbrennungswärme 326.  
 Email 304.  
 Emeraldin 449.  
 Emetin 235.  
 Emodin 605.  
 Emscher Brunnen 51.  
 Emulsionen, photographische 126.  
 Enesol 583.  
 Enthaarungsmittel 579.  
 Enzian 719.  
 Eosingerste 664.  
 Ephedrin 224, 227, 228, 233.  
 Epinephrin 596.  
 Erbsen 655, 708.  
 Erdbeerbaum 660, 720.  
 Erdölindustrie 8.  
 Erg 559.  
 Ergothionin 224, 228, 231.  
 Erwärmungsmasse 335.  
 Erythrodextrin 765.  
 Erythromethoxyanthrachinon 479.  
 Erythrooxyanthrachinon 481.  
 Esdragol 433.  
 Essig 788.

Essigäther 636, 787, s. auch Essigsäureäthylester.  
 Essigsäure 93, 161, 169, 424.  
 Essigsäureanhydrid 161, 162.  
 Essigsäureäthylester 93, 95, 98, 738, s. auch Essigäther.  
 Essigsäurebenzylester 162.  
 Essigsäureglycerinester 125.  
 Essigsäureisoamylester 422.  
 Essigweinsäure Tonerde 270.  
 Etagenrahmen 542.  
 Etagentrockenmaschine 542.  
 Eternitschiefer 620.  
 Eucaïn 590.  
 Eucaine 595.  
 Euchinin 589, 594.  
 Eugoform 601.  
 Euophen 601.  
 Exodin 605.

F.

Färbeschwarz 451, 452.  
 Färbetheorie 489.  
 Farblacke 301, 788.  
 Feigen 660, 720.  
 Feinsprit 639, 738.  
 Feldspat 299.  
 Fenchelöl 433, 460.  
 Ferratin 604.  
 Ferrimethylchlorphenolat 532.  
 Ferripyrrin 604.  
 Ferrisaccharat 564.  
 Ferrobor 334.  
 Ferrochrom 330, 332.  
 Ferrokupfer 334.  
 Ferrolegierungen 333.  
 Ferromolybdän 333.  
 Ferropyrin 604.  
 Ferrosilicate 609.  
 Ferrotitan 329, 330, 333.  
 Ferrovanadium 330, 333.  
 Fettsäuren, Vorkommen 424.  
 Filterbatterien 739.  
 Filzmalz 669.  
 Firnisse 630.  
 Flanel 552, 553.  
 Flavanthren 222, 494.  
 Flavindulin 446.  
 Flavopurpurin 194, 195, 203, 471, 479, 481, 482, 487, 488.  
 Flavopurpurin-Chinolin 219.  
 Flavopurpurinsulfosäure 218.  
 Flechtmaschine 617.  
 Fliegenstein 566, 567.  
 Fliegensteinbleche 568.  
 Florteiler 614.  
 Fluoren 461, 467.



- Flenzedämpfer 678.  
 Flusssäure 421, 689.  
 Heratol 139.  
 Mercynin 228, 231, 232, 239.  
 Heroin 589, 597.  
 Hepten-CHMIDI-Pro-  
 zeß 508.  
 Herzlake 259.  
 Hexachloräthan 146, 150.  
 Hexamethylentetramin  
 560, 601.  
 Hexamethylentetramin,  
 camphersaures 421.  
 Hexamethylpararosanilin  
 267.  
 Hexanitrodiphenylamin  
 446.  
 Hexaoxyanthrachinon  
 213, 214, 465, 480,  
 483, 490, 491.  
 Hexaoxyanthrachinondi-  
 sulfosäure 214, 491.  
 Hexylalkohol 424, 689.  
 Hirschhornsalz 397.  
 Hirse 655, 708.  
 Hirsemalz 671.  
 Histidin 239, 598.  
 Hochdruckdichtungs-  
 platten 620.  
 Hofmanns Violett 267.  
 Holocain 595.  
 Holzgeist 105, 787.  
 Holzkohlenfiltration 739.  
 Holzsaft 722.  
 Holzzement 630.  
 Homopiperonylamin 598.  
 Hordenin 224, 227, 228,  
 233, 240.  
 Hordenmälzerei 670.  
 Hornblende 608.  
 Hornblendasbest 608.  
 Hüttenrauch 570.  
 Hydrargillit 305.  
 Hydrargyrum aminopro-  
 pionicum 187.  
 Hydrastin 228, 229, 235,  
 243, 357, 598.  
 Hydrastinjodmethylat  
 357.  
 Hydrastinin 244, 590, 598.  
 Hydrastisbasen 228.  
 Hydrazinsulfat 120.  
 Hydroacridin 158.  
 Hydrocellulose 119.  
 Hydrochinidin 234.  
 Hydrochinin 234, 594.  
 Hydrochinon 480, 500.  
 Hydrochlorisochinin 594.  
 Hydrocotarnin 234, 240.  
 Hypopyrin 151, 600.  
 Hydroxylaminsulfat 120.  
 Hygrin 224, 228, 230,  
 247, 248.  
 Hyoscyamin 232, 250,  
 251.  
 Hypaphorin 228, 233,  
 239.  
 Hypnal 605.  
 Hypnon 114.  
 Hypoxanthin 233.  
 Hystazarin 482.
- I.**
- Ichthyol 601.  
 Ichthyolsulfosäure 533.  
 Ictos - Destillierapparat  
 730, 732, 733.  
 Imidazol 224, 228, 231.  
 Imidazolyläthylamin 231,  
 232, 598.  
 Imido 598.  
 Indaconitin 156.  
 Indaminschwarz 450.  
 Indanthren 222, 493.  
 Indanthrenblau 495, 537.  
 Indanthrenbordeaux  
 478, 494.  
 Indanthrendunkelblau  
 494.  
 Indanthrenfarbstoffe 494.  
 Indanthrengelb 485, 494.  
 Indanthrengoldorange  
 485, 494.  
 Indanthrengrün 494.  
 Indanthrenrot 485, 494.  
 Indanthrenrotviolett 477.  
 Indanthrenschwarz 494,  
 Indanthrenviolett 492,  
 494.  
 Indienne 551.  
 Indigo 111, 148, 222.  
 Indol 224, 228, 241.  
 Indolcarbonsäure 228.  
 Indolderivate 233.  
 Induline 101.  
 Indulinschmelze 102.  
 Inerte Basen 267.  
 Insipin 594.  
 Inulin 709.  
 Invertzucker 658.  
 Isarol 601.  
 Isoamylalkohol 422, 689.  
 - Eigenschaften 429.  
 - Synthese 429.  
 - Vorkommen 428.  
 Isoamylamin 227, 230.  
 Isoanthraflavinsäure 471,  
 482.  
 Isobutylaldehyd 424.  
 Isobutylalkohol 424, 426,  
 689, 738.  
 Isobutylcarbinol 422, 424,  
 426.  
 - Eigenschaften 429.  
 Isobutylkresoljodid 601.  
 Isochinolin 228.  
 Isochinolinalkaloide 240.  
 Isochinolinderivate 234.  
 Isoform 601.  
 Isoleucin 426, 428.  
 Isoliermaterial 129, 343.  
 Isolierpappe 629.  
 Isolierplatten 629.  
 Isomethylpelletierin 232.  
 Isonitrosoacetessigester  
 100.  
 Isopelletierin 232.  
 Isopral 605.  
 Isopren 111, 266.  
 Isopropylalkohol 689,  
 738.  
 Isopurpurin 194, 195, 482.  
 Isovaleriansäure 429, 606.
- J.**
- Jaconas, Appretur 552.  
 Jägerkapselgebläse 348.  
 Jalapenharz 787.  
 Janusfarben 267.  
 Japaconitin 155, 156.  
 Jasmal 97.  
 Jesaconitin 156.  
 Jodalacid 187, 603.  
 Jodanisol 601.  
 Jodäthyl 787.  
 Jodchloroxychinolin 589,  
 601.  
 Jodeisenbuttermilchkon-  
 serve 432.  
 Jodipin 586, 603.  
 Jodismus 603.  
 Jodisovalerianylharnstoff  
 603.  
 Jodisovalerylglykoly-  
 harnstoff 151.  
 Jodival 603.  
 Jodkalium 188.  
 Jodnatrium 587.  
 Jodoform 111, 589, 601,  
 638, 788.  
 Jodoformin 601.  
 Jodoformogen 601.  
 Jodoformreaktion 638.  
 Jodol 601.  
 Jodolen 360.  
 Jodostarin 603.  
 Jodoxypropan 603.  
 Jodsilbergelatine 787.  
 Jodsilberkollodium 787.  
 Joha 586.  
 Johannisbrot 660, 720.  
 Jonon 101, 111.  
 Jothion 603.  
 Joule 559.  
 Jutegewebe 555.
- K.**
- Kacepebalsam 151.  
 Kammhefen 427.  
 Kairin 589.  
 Kairolin 589.  
 Kaisergrün 574.  
 Kakao 720.  
 Kakaobutter 532.  
 Kakaofruchtfleisch 660.  
 Kakodyl 580, 582.  
 Kakodylate 580.  
 Kakodyloxyd 582.  
 Kakodylsäure 582.  
 Kalialaun 300, s. auch  
 Kaliumalaun.  
 Kaliberwalze 617.  
 Kalichromalaun 298.  
 Kalidruckschmelze 222.  
 Kaliglimmer 299.
- Kaliko 551.  
 Kaliumacetat 254, 580.  
 Kaliumalaun 298, siehe  
 auch Kalialaun.  
 Kalium-Ammonium-An-  
 timonbitartrat 499.  
 Kaliumantimonoxalat  
 523.  
 Kaliumarseniat 576.  
 Kaliumcarbonat 299.  
 Kaliumchlorid 299.  
 Kaliumfluorid 303.  
 Kaliumformiat 355.  
 Kaliumpyroantimoniat  
 525.  
 Kaliumsalicylat 254.  
 Kaliumsulfat 299, 303.  
 Kaliumfluorid 303.  
 Kalkarsengrüne 575.  
 Kalkmilchwascher 375.  
 Kalkstein, bituminöser  
 623.  
 Kalkstickstoff 382.  
 Kalmopyrin 151.  
 Kalmuk 552.  
 Kaltschwarz 453.  
 Kaminkühler 2.  
 Kammwollstoffe, Appre-  
 tur 554.  
 Kankroidin 499.  
 Karden 545.  
 Karthäuser Pulver 527.  
 Kartoffel 644.  
 - Aschengehalt 645.  
 - Asparagingehalt 645.  
 Kartoffelbrennerei 673,  
 732.  
 Kartoffel, Dämpfen 676,  
 680.  
 - Eiweißgehalt 645.  
 Kartoffelernte 650, 789.  
 Kartoffelflocken 650.  
 Kartoffelfuselöl, Zusam-  
 mensetzung 425.  
 Kartoffel, Krankheiten  
 649.  
 Kartoffelpulpe 709.  
 Kartoffel, Rohfasergehalt  
 645.  
 - Säuregehalt 645.  
 Kartoffelschwemme 674.  
 Kartoffel, Solaniningehalt  
 645.  
 - spez. Gewicht 646.  
 Kartoffelstärke 537, 643.  
 Kartoffel, Stärkegehalt  
 645.  
 - Stärkeverluste 648.  
 - Stärkewert 646.  
 Trockengehalt 646.  
 Kartoffelverbrauch 789.  
 Kartoffelwagen 647, 676,  
 677.  
 Kartoffelwäsche 673, 674,  
 675.  
 Kartoffel, Zuckergehalt  
 645.  
 Zusammensetzung  
 645.  
 Kasimir 553.  
 Kastanien 650, 708.  
 Kastenmälzerei 670.  
 Kastenmangel 548.  
 Katalysatoren 145.



- Methylaminotoluidioan-  
 thrachinonsulfosäure  
 493.  
 Methylanilin 442, 443.  
 Methylanthracen 461,  
 464.  
 Methylanthrachinon 485,  
 486, 494, 497.  
 Methylanthrachinon-  
 pyridon 192.  
 Methylanthranilsäure  
 267.  
 Methylanthranilsäure-  
 niethylester 233, 267.  
 Methylarbutin 560.  
 Methylarsinsäure 580,  
 583.  
 Methyläskuletin 555.  
 Methyläthyläthylenchlor-  
 hydrin 595.  
 Methyläthylcarbincarbi-  
 nol 422, 429.  
 Methyläthyllessigsäure  
 429.  
 Methyläthylglykolsäures  
 Antipyrin 635.  
 Methyläthylketon 110.  
 Methylbutanol 422.  
 Methylbromid 261.  
 Methylchavicol 433.  
 Methylchloracetat 124.  
 Methylchlorid 261, 262,  
 433, 443.  
 Methylconiin 231.  
 Methyl dinatriumarsenat  
 583.  
 Methyl diphenylamin 222,  
 446.  
 Methyl enacetessigester  
 100.  
 Methyl enbisacetessigester  
 100.  
 Methyl enblau 601.  
 Methyl endiacetamid 97.  
 Methyl endiäthyläther 96.  
 Methyl endimethyläther  
 96.  
 Methyl endioxydihydro-  
 isochinolin 598.  
 Methyl enphenylglykol-  
 äther 97.  
 Methylhydrastamid 357.  
 Methylhydrastimid 357.  
 Methylhydrastimidchlor-  
 hydrat 357.  
 Methylhydrastin 357.  
 Methyljodid 113, 261,  
 262, 583.  
 Methylmorphin 589.  
 Methyl naphthaline 467.  
 Methyl nitrilanil 266.  
 Methyl pelletierin 232.  
 Methylrhodin 151.  
 Methylsalicylsäure 265.  
 Methyltetrahydronicotin-  
 säure 562.  
 Methylviolett 267, 444.  
 Metozin 530.  
 Mexicanfibre 170.  
 Mexicangras 170.  
 MICHLERS Keton 444.  
 Migränin 592, 593.  
 Milchgetränke 255.  
 Milchgläser 304.  
 Milchsäure 93, 125, 161,  
 169, 603, 695.  
 Milchsäurebakterien 690.  
 Milchsäurefabrikation  
 690.  
 Milchsäurereinkultur  
 641.  
 Milchzucker 564.  
 Mill stock 610.  
 Mitisgrün 574, 575.  
 Mineralkermes 527.  
 Mineralwässer 255.  
 Misspickel 566.  
 Mitisgrün 574.  
 Mohrrübe 660, 720.  
 Molkenlimonade 258.  
 Molleton 553.  
 Molybdän 333, 389.  
 Molybdännickelstähle  
 333.  
 MONDgas 363.  
 Montejus 759.  
 Moroni 709.  
 Morphin 223, 225, 226,  
 227, 228, 229, 235,  
 241, 242, 248, 249,  
 250, 265, 260, 589,  
 597, 598.  
 Morphinäthyläther 598.  
 Morphinmethylbromid  
 266.  
 Mowra flowers 660, 719.  
 Mudde 364.  
 Muldenpresse 549.  
 Mull 551.  
 Muscarin 230.  
 Musselin 551.  
 Mutterhefe 694.  
 Mycotonin 156.  
 Myristin 598.
- N.**
- Nachappretur 554.  
 Nährlösung 688.  
 Nalkol 258.  
 Näpfchenkobalt 566.  
 Naphthacetoldisulfosäure  
 142.  
 Naphthalin 92.  
 Naphthalinabsorptionsöl  
 467.  
 Naphthalindicarbonsäure  
 93.  
 Naphthalinsulfosäure  
 221.  
 Naphthalinwaschöl 467.  
 Naphthalsäure 92, 93.  
 Naphthanthrachinon 485.  
 Naphthazarin 206, 212,  
 219, 488.  
 Naphthionsäure 343, 497.  
 Naphthochinon 216.  
 Naphthochinonsulfo-  
 säure 100, 216.  
 Naphthol 153, 159, 217,  
 221, 222, 261, 265,  
 270, 360, 465, 466,  
 467, 480.  
 Naphtholäthyläther 265.  
 Naphtholdisulfosäure  
 343.  
 Naphtholmethyläther  
 265.  
 Naphtholsulfosäuren 119,  
 153, 222, 340, 468.  
 Naphtholsulfosaures Alu-  
 minium 340.  
 — Calcium 608.  
 Naphtholtrisulfosäure  
 222.  
 Naphthylamin 270, 485,  
 498.  
 Naphthylaminoanthra-  
 chinoncarbonsäure  
 484.  
 Naphthylamindisulfo-  
 säure 265, 270, 466,  
 498, 534.  
 Naphthylamindisulfo-  
 säureazonnaphthyl-  
 amin 154.  
 Naphthylaminsulfosäure  
 152, 468.  
 Naphthyllessigsäure 92.  
 Narcein 224, 226, 228,  
 229, 233, 248, 249.  
 Narceinnatrium-Natrium-  
 salicylat 532.  
 Narcophin 598.  
 Nargol 603.  
 Narkotin 223, 225, 228,  
 229, 235, 248, 249,  
 598.  
 Naßmühle 673.  
 Natriumalkoholat 638.  
 Natriumaluminat 203,  
 301, 310.  
 Natriumaluminiumchlo-  
 rid 302.  
 Natriumaluminiumfluor-  
 id 303.  
 Natriumamid 380.  
 Natriumarsanilat 584.  
 Natriumarsanilicum 583.  
 Natriumbisulfid 212.  
 Natriumfluorid 303.  
 Natriumformiat, Eigen-  
 schaften 355.  
 — Gehaltsbestimmung  
 351.  
 Natriumhydrat, Zerklei-  
 nern 349.  
 Natriumhypochlorit 499.  
 Natriumkakodylat 583.  
 Natriummetaantimoniat  
 525.  
 Natriummetaphosphat  
 604.  
 Natriummetatitanat 313.  
 Natrium methylarsinicum  
 583.  
 Natriumnitrat 401.  
 Natrium, oxymercurito-  
 lylsures 169.  
 Natriumphosphat 310.  
 Natriumsalicylat 270,  
 532, 599.  
 Natriumsulfat 303.  
 Natriumsuperoxyd 303.  
 Natriumthioantimoniat  
 528.  
 Natriumthiosulfat 499,  
 528.  
 Natronalaun 298, 299,  
 300.  
 Neapgelgelb 526.  
 Nebennierenpräparate  
 596.  
 Negerkorn 655.  
 Néo-Arsycodile 583.  
 Neopin 235.  
 Neosalvarsan 582, 586,  
 607.  
 — Therapeutisches 587.  
 Nephelin, Aufschließen  
 323.  
 Nesselarten, Appretur  
 552.  
 Neufuchsin 168.  
 Neugrün 574.  
 Neuronal 606.  
 Neurot 208.  
 Neusidonal 604.  
 Neusilber 562.  
 Neuwieder Grün 575.  
 Nickel 330, 635.  
 Nickelmolybdän 333.  
 Nickelstähle 333.  
 Nicotin 231.  
 Nicotin 223, 224, 225, 228,  
 229, 231, 250, 252.  
 Nicotinsäure 231, 562.  
 Nigranilin 449.  
 Nigrosine 447.  
 Nila 435.  
 Niob 330.  
 Nitranilin 98, 169, 216,  
 266, 267, 440, 468, 534;  
 siehe auch Nitroanilin.  
 Nitranilinorange 440.  
 Nitranilinrot 441.  
 Nitranilinsulfosäure 443.  
 Nitranisole 264.  
 Nitridrehofen 290.  
 Nitroacetaminoanthra-  
 chinon 475.  
 Nitroacetanilid 441.  
 Nitroacetessiganilid 100.  
 Nitroalazarin 213, 218,  
 488, 490.  
 Nitroaminoanthrachi-  
 none 474, 477.  
 Nitroaminoarylsarin-  
 säuren 585.  
 Nitroanilin 161, 440, 446;  
 siehe auch Nitranilin.  
 Nitroanisidin 165.  
 Nitroanthrachinon 473,  
 474, 479, 495.  
 Nitroanthrachinon-  
 carbonsäure 484, 485,  
 486.  
 Nitroanthrachinone 469,  
 473, 477.  
 Nitroanthrachinonsulfo-  
 säure 470, 481.  
 Nitroarsanilsäure 585.  
 Nitrobenzaldehyd 111,  
 153.  
 Nitrobenzidin 468.  
 Nitrobenzoesäureäthyl-  
 ester 432, 638.  
 Nitrobenzol 212, 216, 219,  
 435.  
 Nitrobenzoylphenyl-  
 diaminsulfosäure 101.



- Purgatin 605.  
 Purpurin 591, 605.  
 Purpurin 228.  
 Purinderivate 232.  
 Purpurin 412, 480, 488.  
 Purpurinsulfosäure 218.  
 Putrescin 227, 230.  
 Putzmittel 621.  
 Pyramidon 101, 590, 592, 593.  
 Pyramidoncamphorat 593.  
 Pyramidonsalicylat 593.  
 Pyranthren 494.  
 Pyrazinderivate 424.  
 Pyrazole 101.  
 Pyrazolin 530.  
 Pyrazolone 100, 101.  
 Pyrazolonfarbstoffe 101.  
 Pyrazolonum dimethylphenylicum 530.  
 Pyren 461.  
 Pyrimidine 101.  
 Pyridin 162, 223, 228, 231, 434.  
 Pyridinbasen 462, 787.  
 Pyridincarbonsäuren 228.  
 Pyridinderivate 424.  
 Pyridine 101.  
 Pyrit 318.  
 Pyroantimonsäure 525.  
 Pyrogallol 101, 215, 467, 604.  
 Pyrogalloltriacetat 605.  
 Pyronin 160, 161.  
 Pyrrol 228.  
 Pyrrole 101.  
 Pyrrolidin 224, 225, 227, 230.  
 Pyrrolidincarbonsäure 228.
- Q.**
- Quaternäre Ammoniumbasen 261.  
 Quecke 657.  
 Queckenwurzeln 709.  
 Quecksilber 188.  
 Quecksilbercarbonsäuren 602.  
 Quecksilber, kolloidales 602.  
 Quecksilbersalicylat 583, 602, 635.  
 Quecksilbersalze 132.  
 Quecksilbersuccinimid 602.  
 Quecksilberverbindungen 602.  
 Quercitron 456.  
 Querschermaschine 543.
- R.**
- Rackel 539.  
 Raffineriemelasse 658, 714.  
 Raffinose 658, 715.  
 Raggi 717.  
 Rapidwage 647.  
 Ratinieren 546.  
 Ratiniemaschine 546.  
 Rauhen 544.  
 Rauhmaschine 545.  
 Rauhwalzen 545.  
 Rauschgelb 578.  
 Rauschrot 577.  
 Realgar 565, 577.  
 Regulus antimonii 503.  
 — stellatus 503.  
 Reinetzenessenz 422.  
 Reinigungsmittel 621.  
 Reinzuchtheife 689, 691.  
 Reis 655, 708.  
 Reisstärke 537, 643.  
 Rektifizierapparate 742.  
 Rektifizierkolonne 727.  
 Renntiermoos 657.  
 Renoform 596.  
 Resorcin 187, 222, 532.  
 Restmelasse 658.  
 Reversible 452.  
 Rheonin 160.  
 Rhodanbarium 321.  
 Rhodancalcium 321.  
 Rhusma 579.  
 Ricinolsulfosäure 119.  
 Ricinusöl 125, 269, 788.  
 Riechstoffe 98.  
 Rieselfelder 52.  
 Riesenmöhren 660.  
 Roggen 652, 711.  
 Roggenmalz 671.  
 Roggenstärke 643.  
 Rohanthracen 461.  
 Rohasbest 610.  
 Röhrenvorwärmer 310.  
 Rohrzucker 658, 711, 752.  
 Rohspiritus 423, 724.  
 Rohzuckermelasse 658, 714.  
 Röpertöl 467.  
 Rosanilin 220, 267.  
 Rosmarinöl 787.  
 Rosolan 459.  
 Rotanilin 439.  
 Rotglas, Darstellung 577.  
 — Läutern 578.  
 Rotschlammkuchen 314.  
 R-Salz 154.  
 R-Säure 154.  
 Rübenbrennerei 712, 735.  
 Rübenfarbstoff 658.  
 Rübenharzsäure 658.  
 Rübenmelasse 658, 714.  
 Rubidiumalaun 300.  
 Rubin 305.  
 Rückflußkühler 371.  
 Rückkühlanlagen 2.  
 Rufigallol 213.  
 Rufigallussäure 481, 483.  
 Rufigallussäureester 605.  
 Rührwerksapparate 107.  
 Rum 717.  
 Rumäther 357.  
 Rumbrennerei 735.  
 Rumessenz 357.  
 Rumfabrikation 718.  
 Russischgrün 360.
- S.**
- Sabromin 603.  
 Saccharometer 765, 770.  
 Saccharose 169.  
 Sackleinwand 555.  
 Safranine 445.  
 Sajodin 603.  
 Sal ammoniacum 360.  
 Sal armeniacum 360.  
 Sal armoniacum 360.  
 Salen 600.  
 Salicin 498.  
 Salicylaldehyd 748.  
 Salicylaldehydmethylphenylhydrazon 170.  
 Salicylglykolsäureäthylester 600.  
 Salicylglykolsäuremethyl-ester 600.  
 Salicylosalicylsäure 599.  
 Salicylsäure 150, 152, 163, 169, 188, 216, 220, 221, 265, 432, 467, 468, 530, 537, 588, 599, 622, 634, 788.  
 Salicylsäureallylester 269.  
 Salicylsäureamylester 432.  
 Salicylsäureglycerinester 531.  
 Salicylsäureglycerinformalester 600.  
 Salicylsäuremethoxymethylester 600.  
 Salicylsäuremethylester 531, 600.  
 Salicylsäurenaphtholester 270.  
 Salicylsäurephenylester 589, 599.  
 Salicylsäuresantalolester 603.  
 Salipyrin 101, 592.  
 Salit 600.  
 Salmiak 260, 360, 392.  
 — aus Ammoniumsulfat 395.  
 — aus Gaswasser 393.  
 — Eigenschaften 396.  
 Salmiakfabrik 393.  
 Salmiakgeist 375.  
 — Statistik 420.  
 Salmiak, Sublimation 396.  
 Salokresol 600.  
 Salol 163, 589, 599.  
 Salophen 599.  
 Salpetergärung 715.  
 Salpetrige Säure 169.  
 Salvarsan 582, 585, 586, 590, 607.  
 Salzärten 1.  
 Samt 553.  
 Sandarach 577.  
 Sandelöl 269, 590.  
 Sanguinarin 225, 226.  
 Santalol 269.  
 Santalolalophansäureester 269.  
 Santaloläther 264.  
 Santalolpräparate 603.  
 Santalylmethyläther 603.  
 Santonin 788.  
 Santyl 590, 603.  
 Saphir 305.  
 Saponin 259.  
 Satin 552.  
 Säurealizarinblau 483, 491.  
 Säurealizarinfarben 207.  
 Säuregelb 360.  
 Säuregrün 445.  
 Säuren, Konzentration 5.  
 Säureschwarz 451.  
 SAVALLE - Destillierapparat 727.  
 Scammonium 787.  
 SCHÄFFER-Salz 154.  
 Scharlachrot 601.  
 Scharlachsälbe 360.  
 Schaufelmalz 667.  
 Schaumerzeugungsmittel 258.  
 Schaumgärung 683.  
 SCHEELES Grün 574.  
 Schellack 787.  
 Scherbenkobalt 566, 570.  
 Scheren 542, 543.  
 Schermaschinen 543.  
 Schienenschweißung 338.  
 Schirmstoffe, Appretur 555.  
 Schlafmittel 605.  
 Schleifpulver 341.  
 Schlempe, Beförderung 759.  
 Schlempefütterung 759.  
 Schlempekohle 761.  
 Schlempekrankheiten 759.  
 Schlempe, Trocknung 759.  
 Schlempetrocknungsanlagen 760.  
 Schlempeverwertung 750.  
 Schlempe, Zusammen-  
 setzung 757, 758.  
 Schleuderentöler 28.  
 SCHLIPPEsches Salz 528.  
 Schmirgel 305.  
 Schneckenpresse 687.  
 Schwerspat 575.  
 Schrotmetall 569, 587.  
 Schwarzer Fluß 502.  
 Schwedisches Grün 575.  
 Schwefel 578.  
 Schwefelantimon 500, 503.  
 Schwefelarsen 566.  
 Schwefeleisen 566.  
 Schwefelige Säure 462.  
 Schwefelreiniger 347.  
 Schwefelsäure 695.  
 Schwefelsäurealkylester 261.  
 Schwefelsäureanhydrid 434.  
 Schwefelsäureester 119.  
 Schwefelwasserstoff 169, 266, 412.  
 Schwefelfurtergrün 566, 574.  
 Schweißverfahren 335.  
 Scopolamin 250, 252.  
 Secundasprit 738.  
 Sedatin 530.  
 Seegras 658.  
 Seeschlick 363.  
 Seetange 658.

- Seide aus Acetylcellulose 127.  
 Seidenstoffe, Appretur 555.  
 Sekretionsdiastase 662.  
 Sekt-Bronte 257.  
 Selbstentladung 179.  
 Senarmontit 501, 503, 524.  
 Senegalgummi 537.  
 Sengen 542, 543.  
 Senkwage 556.  
 Senna 605.  
 Sensibilisator 434.  
 Septentrionalin 156.  
 Serge 554.  
 Serin 241.  
 SERPEK-Verfahren 320.  
 Serpentin 609.  
 Serpentinastbest 609.  
 Sheetasphalt 628.  
 Shirting 551.  
 Sicherheitssprengstoffe 403.  
 Sicoid 118.  
 Sidonal 604.  
 Siedepfannen 8.  
 Silberlactat 161.  
 Silbernitrat 187, 562, 563, 602.  
 Silberphosphat 562.  
 Silbersalz 132, 200.  
 Silberverbindungen 602.  
 Silicate 296, 298, 321.  
 Silicium 331.  
 Silk-finish 547.  
 Silkfinishkalandar 547.  
 Simplexdephlegmator 728.  
 Sinalbin 228, 230.  
 Sinapin 233, 226, 228, 229, 230.  
 Sisal 170.  
 Skalennarometer 556.  
 Soamin 583.  
 Sodagrün 575.  
 Sodalith, Aufschließen 323.  
 Sojabohnen 656, 708.  
 Solanin 225, 228, 229, 250.  
 Solanumbasen 250.  
 Sorghohirse 655.  
 Sorghorohr 660, 720.  
 Sortierapparat 613, 614.  
 Sottening 537.  
 Sozodol 601.  
 Sozodolquecksilber 460.  
 Spaltpilze 687, 690.  
 Spannrahmen 540.  
 Spartein 225, 232.  
 Speiser 614.  
 Speisevorrichtung 614.  
 Spezialriegel 335.  
 Spicken 537.  
 Spiegelmetall 569.  
 Spiegelglas 523.  
 Spiegelglanzbutter 521.  
 Spindel 556.  
 Spinnfaser, kurze 610.  
 -- lange 610.  
 Spinning fibre 610.  
 Spiritus, s. auch Äthylalkohol, Alkohol, Spirit.  
 Spiritus, Analysen 749.  
 -- Ausbeuten 752.  
 -- aus Cellulose 660.  
 -- Ausfuhr 792.  
 -- aus Sulfitlaugen 660.  
 -- aus Wein 660.  
 -- Einfuhr 792.  
 -- Erzeugung 792.  
 -- Konsum 792.  
 Spiritus-Meßapparate 752.  
 Spirituspreise 791.  
 Spiritus, Raffinieren 738.  
 Spiritusreinigung 740, 741.  
 Spiritus, Untersuchung 748.  
 -- Verbrauch 792.  
 Spiritus vini 636.  
 Spirosal 590, 600.  
 Spreenixe 259.  
 Spritgelb 360.  
 Spumalin 259.  
 Stachydrin 228, 230, 239.  
 Stampfasphalt 626.  
 Stampfkalandar 547, 548.  
 Stärke 161, 432, 537, 642, 752, 765.  
 Stärke, Aufschließung 661.  
 Stärkekalander 538, 539.  
 Stärke, lösliche 643.  
 -- Verkleisterungstemperatur 643.  
 -- Verwertung 601.  
 Stärkewert 646.  
 Staubfänger 106, 109.  
 Steinkohlenpech 623.  
 Steinkohlenteerkreosotol 467.  
 Steinkohlenteerpech 625.  
 Stempelfarben 788.  
 Sternanisöl 433.  
 Sterrometall 171.  
 Stibnit 501.  
 Stickstoffoxydul 403.  
 Stickstoffverbindungen, Alkylierung 266.  
 Stoßglockenreiniger 26.  
 Stoßkraft-Abscheider 25, 26.  
 Stoßkraftentöler 28.  
 Stovain 590, 595.  
 Straßenbau 626.  
 Streichwollstoffe, Appretur 553.  
 Strichwalzen 545.  
 Strontium, cholsaures 170.  
 -- salicylsaures 170.  
 Strychnin 223, 225, 227, 228, 229, 233, 252.  
 Strychnosalkaloide 252.  
 Sturmfackeln 137.  
 Stypticin 598.  
 Styptol 598.  
 Sublimat 602.  
 Succinylaminoanthrachinon 191.  
 Succinyldiaminoanthra-  
 rufin 191.  
 Sulfaminol 601.  
 Sulfanilsäure 153, 187, 442, 468.  
 Sulfitecellulose 660.  
 Sulfitlaugen 723.  
 Sulfoantimonite 527.  
 Sulfoessigsäure 119.  
 Sulfofettsäuren 119.  
 Sulfonal 268, 589, 605.  
 Sulfophenolquecksilber-  
 Ammoniumtartrat 634.  
 Sulfur auratum anti-  
 monii 528.  
 Sulfurylchlorid 119.  
 Supratorplatten 618.  
 Suprarenin 590.  
 Surinamin 224, 227, 228, 233.  
 Sweet Potato 657.  
 Syrupus guajacoli 534.  
 Systogen 598.  
 T.  
 Tahiti-Vanille 460.  
 Tannalbin 589, 602.  
 Tannigen 602.  
 Tannin 602, 788.  
 Tannoform 601.  
 Tantal 330.  
 Tartrazin 443.  
 Teerscheider 26.  
 Tennenmälzerei 667.  
 Tenosin 598.  
 Teppiche 554.  
 Terpen 689.  
 Terpenol 689.  
 Terpentinöl 787, 788.  
 Tetraacetylbutin 560.  
 Tetraaminoditolyime-  
 than 160.  
 Tetraäthylphenosafranin-  
 chlorid 358.  
 Tetrabromanthracen 193.  
 Tetrabromdiamino-  
 anthrachinon 486.  
 Tetrachloranthrachinon 473.  
 Tetrachlorathan 142.  
 Tetrahydrochinolin 240.  
 Tetrajdopyrrol 601.  
 Tetramethyldiaminoacri-  
 dine 159.  
 Tetramethyldiamino-  
 äthylglycerin 9.  
 Tetramethyldiamino-  
 äthylisopropylalkohol 342.  
 Tetramethyldiamino-  
 benzol 161.  
 Tetramethyldiaminoben-  
 zophenon 161.  
 Tetramethyldiaminophe-  
 nylacridin 101.  
 Tetramethylputrescin 230.  
 Tetranitrophenol 190.  
 Tetranitrilanilin 442.

- Toluolsulfochlorid 164, 165, 260, 268, 441, 443.  
 Toluolsulfonamid 125, 260.  
 Toluolsulfosäure 222.  
 Toluolsulfosäureäthylester 264.  
 Toluolsulfosäureester 262, 266.  
 Toluolsulfosäuremethylester 159.  
 Toluybenzoesäure 484, 485, 486.  
 Toluylendiamin 158, 160.  
 Toluylendiaminsulfosäure 221.  
 Tolyphenyltolusafraninchlorid 459.  
 Ton 296, 298, 321, 537.  
 — Aufschließen 323.  
 Tonerde 274, 276, 289, 292.  
 Tonerdeformiat 189.  
 Tonerde, geschmolzene 340.  
 Tonerdehydrat 304, 317.  
 — Erreger 316.  
 Tonerde, kolloidale 320.  
 Tonerdenatron 301.  
 Tonerde, schwefelsaure 323.  
 Tonerdesulfatfabrik 311.  
 Tonerdeverbindungen, Ausfuhr 325.  
 Tonogen 596.  
 Topinambur 657, 709.  
 Torf 723.  
 Tragantgummi 537.  
 Translokationsdiastase 662.  
 Traubenmöste 255.  
 Traubenzucker 711, 752.  
 Tremolith 608.  
 Tressenputz 621.  
 Tresterbrennerei 735.  
 Tri 147.  
 Triacetamin 595.  
 Triacetylglycerin 101.  
 Trialkalialuminat 301.  
 Trianthrachinonimine 478.  
 Trianthrimide 494.  
 Tribrombrenzcatechinwismut 601.  
 Tribromphenolwismut 589, 601.  
 Tricarballeylsäure 658.  
 Trichloräthylalkohol 605.  
 Trichloräthylen 126, 146, 147.  
 Trichloressigsäure 102, 120, 169.  
 Trichlorisobutylalkohol 113.  
 Trichlorisopropylalkohol 605.  
 Trigonellin 226, 228, 231.  
 Trimethylamin 227, 230, 260, 261, 359.  
 Trimethylbenzoyloxyperidin 595.  
 Trimethylcarbinol 254.  
 Trinaphthylbenzol 93.  
 Trinidad 623.  
 Trinitranilin 441.  
 Trinkbranntwein, Verbrauch 791.  
 Triol 148.  
 Trional 589, 605.  
 Trioxycetophenon 215.  
 Trioxyanthrachinon 194, 213, 480, 482, 483, 487, 488, 490, 497.  
 Trioxybenzophenon 215.  
 Trioxymethylanthrachinon 605.  
 Triphenylbenzol 113.  
 Triphenylphosphat 125.  
 Triphenylrosanilin 220.  
 Tripur 148.  
 Trockenkammer 318.  
 Trockenkartoffel 650, 708.  
 Trockenmaschine 540.  
 Trockenschlempe 757.  
 Trockenschnitzel 650.  
 Trockenvorrichtungen 540.  
 Trommelmälzerei 670.  
 Tropacocain 232, 247, 594.  
 Tropanin 228, 232.  
 Tropfbier 721.  
 Tropfverfahren 57.  
 Truxillin 232.  
 Trypanrot 601.  
 Tryptophan 239, 241.  
 Tuche 553.  
 Türkischrot 206.  
 Türkischrotfärberei 356.  
 Tussol 592.  
 Tyramin 227, 598.  
 Tyrosin 224, 233, 240, 598, 658.
- U.**
- Überhitzer 747.  
 Ultramarin 537.  
 Universalrauhmaschine 546.  
 Uranoxydammoniumarsenat 567.  
 Urethan 589.  
 Urotropin 601.
- V.**
- Vacciniin 560.  
 Vakuumverdampfer 18.  
 Valentinit 501, 503.  
 Valeraldehyd 424.  
 Valeriansäure 424.  
 Valeriansäurediäthylamid 604.  
 Valeriansäurementhylester 604.  
 Valeriansäurepräparate 604.  
 Validol 604.  
 Valin 426.  
 Valyl 604.  
 Vanadinkupfer 334.  
 Vanillezucker 788.  
 Vanillin 265, 658.  
 Vaseline 125.  
 Ventilatoren 348.  
 Veratrin 223, 225, 229, 235.  
 Veratrol 482.  
 Verbindung  $C_7H_{10}N_2$  689.  
 Verbindung  $C_{11}H_9NO_2$  234.  
 Verdampfen 1.  
 Verußmassen 631.  
 Vernin 228, 233.  
 Veronal 268, 590, 606.  
 Verteilungsorgane 10.  
 Vertikalöffner 612.  
 Vesipyrin 590, 599.  
 Vicin 228.  
 Vigognewolle 270.  
 Violanthren 494.  
 Vioform 589.  
 Violet 267.  
 Vitolingelb 158.  
 Volumalkoholometer 775.  
 Vorappretur 554.  
 Vormaischbottich 684.  
 Vorreisser 615.
- W.**
- Wacholderbeeren 660.  
 Wachse 537.  
 Walken 553.  
 Walzenkalandar 547.  
 Walzenpresse 712.  
 Wärmezeug 335.  
 Wärmekammern 693.  
 Wasserreinigungsmittel 301.  
 Wasserstoffsperoxyd 303.  
 Watt 559.  
 Wattsekunde 560.  
 Weg 559.  
 Weinbrennerei 735.  
 Weindestillierapparat 736.  
 Weinfilerfaser 621.  
 Weingeist 432, 636; s. a. Alkohol, Äthylalkohol, Spiritus, Sprit.  
 Weinhefe 721.  
 Weinsäure 533, 658.  
 Weinschwefelsäure 637.  
 Weinsprit 660, 738.  
 Weißfeuer 578.  
 Weißmetall 518.  
 Weißöfen 572.  
 Weißspießglanzerz 501, 524.  
 Weizen 653.  
 Weizenmalz 671.  
 Weizenstärke 537, 643.  
 Werkzeugstähle 333.  
 Westrol 148.  
 Whisky 717, 735.  
 Wiener Grün 574.  
 Winkelflächenentöler 28.  
 Wismut 601.  
 Wismutoxyjodidgallat 171, 601.  
 Wismutsubgallat 171, 589.  
 WITKOWICZ-Heizkörper 16.  
 Wolframstähle 333.  
 Wollatlas 554.  
 Wollgewebe, Appretur 555.  
 Wollmusselin 554.  
 Wollviolet 441.  
 Wormser Weinmost 257.  
 Würzburger Grün 574.
- X.**
- Xanthalin 228, 234.  
 Xanthin 233.  
 Xanthinbasen 598.  
 Xanthopurpurin 481.  
 Xeroform 589, 601.  
 Xylidin 268.
- Y**
- Yamswurzel 657.  
 YARVAN-Apparat 21.  
 Vermeth 257.  
 Yohimbin 235.
- Z.**
- ZACHARIASKratze 674.  
 Zanella 554.  
 Zaponlack 422, 431.  
 Zeit 559.  
 Zellhorn 787.  
 Zentrifugalkraft-Ab-schneider 25, 26.  
 Zentrifugalkraftentöler 27.  
 Zentrifugalmalschapparat 685.  
 Zerkaser 613.  
 Zersetzungszylinder 314.  
 Zichorienwurzel 659, 720.  
 Zimtaldehyd 188.  
 Zimsäureallylester 269.  
 Zinkoxyd 532.  
 Zinksalze 537.  
 Zinn 330, 562.  
 Zinn-Antimonlegierung 518.  
 Zucker 432.  
 Zuckerlösungen, spez. Gew. 766.  
 Zuckerreinigung 403.  
 Zuckerrohrmelasse 659, 717.  
 Zucker, Rohstoffe 658.  
 Zuckerrübe 658.  
 Zündkirschen 328.  
 Zweibadverfahren 210.  
 Zweiblasenapparat 726.  
 Zwetschenbranntwein 719.  
 Zwickauer Grün 574.  
 Zylinderpresse 549.  
 Zylindertrockenmaschine 540.  
 Zymase 641.





7642484



3 1378 00764 2484

TP9  
U41  
v.1  
1915

Ullmann, F. 40074  
Enzklopädie der technisch-  
en chemie.

NON-CIRCULATING

40074

